UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ATIVAÇÕES ÁCIDAS DE ARGILAS BENTONÍTICAS VISANDO CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

RIVALDO TARGINO DA COSTA

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA - BRASIL
Setembro/1995

ATIVAÇÕES ÁCIDAS DE ARGILAS BENTONÍTICAS VISANDO CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

RIVALDO TARGINO DA COSTA
(AUTOR)

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Mestre

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Operações e Processos

PROFESSORES ORIENTADORES:

RANDAYAL SWARNAKAR (Ph.D)
KEPLER BORGES FRANÇA (Ph.D)

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA - BRASIL
Setembro/1995

ATIVAÇÕES ÁCIDAS DE ARGILAS BENTONÍTICAS VISANDO CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Rivaldo Targino da Costa
(AUTOR)

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 15/09/1995

....
Randayal Swarnakar
(PROFESSOR ORIENTADOR)

....
Kepler Borges França
(PROFESSOR ORIENTADOR)

....
Severino Emenergildo de Sousa
(COMPONENTE DA BANCA)

....
Fernando Fernandes Vieira
(COMPONENTE DA BANCA)

CAMPINA GRANDE
Setembro/1995

DEDICATÓRIA

AO MEU QUERIDO PAI, IN MEMORIAM, RESPONSÁVEL POR MINHA FORMAÇÃO INTELECTUAL

E A MELÂNIA, COM QUEM COMPARTILHEI A ANGÚSTIA DAS DÚVIDAS E A ALEGRIA DAS CERTEZAS REVELADAS DURANTE ESTA PESQUISA.

DEDICATÓRIA

AO MEU QUERIDO PAI, IN MEMORIAM, RESPONSÁVEL POR MINHA FORMAÇÃO INTELECTUAL

E A MELÂNIA, COM QUEM COMPARTILHEI A ANGÚSTIA DAS DÚVIDAS E A ALEGRIA DAS CERTEZAS REVELADAS DURANTE ESTA PESQUISA.

PENSAMENTO

"Antes de saciarmos a sede do corpo, devemos purificar a água que nos abastece o córrego vitalizante do sonho de cada um de nós, em busca da concretização idealística e universalmente almejada."

Rivaldo Targino da Costa

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo implementar, inclusive com desenvolvimento da metodologia empregada, o processo de clarificação de óleos vegetais por adsorção, utilizando-se bentonita do Nordeste do Brasil como agente clarificante. A bentonita foi ativada com ácido clorídrico antes de ser usada. Ambas as operações - ativação e clarificação - foram feitas num reator de batelada, com temperatura controlada. A eficiência de todo o processo foi relacionada com a transmitância das amostras de óleo clarificadas a diversas temperaturas e concentrações. Na análise dos dados, a partir da EQUAÇÃO DE FREUNDLICH e da EQUAÇÃO DE LAMBERT-BEER, um novo conjunto de equações, não encontradas nos manuais de engenharia e na literatura, foi desenvolvido. Estas equações, a exemplo da RTEA (RIVALDO`S THIRD EQUATION FOR ADSORPTION), demonstraram ser úteis na aplicação em clarificações de óleos e processos correlatos. Também foram desenvolvidos métodos de cálculos para ambos os processos - ativação e clarificação. Sendo o principal pigmento presente nas amostras de óleo a clorofila, teve-se neste fato - observado pelo espectro de transmitância - o critério de seleção para o comprimento de onda de leitura da transmitância das amostras tratadas, o que resultou em 475 nm. Os dados obtidos foram analizados fazendo-se uso do conjunto de equações desenvolvidas. No todo, os conceitos, equações e procedimentos constituem um método consistente, prático e eficiente para estudos e processos de clarificação de óleos vegetais, usando-se bentonita como agente clarificante.

PALAVRAS-CHAVES: ADSORÇÃO, ATIVAÇÃO, BENTONITA, CLARIFICAÇÃO, NÚMERO DE RIVALDO, ÓLEO DE ALGODÃO, RFEA,RSEA,RTEA.

ABSTRACT

The present work has the objective of improving the process of vegetable oil bleaching, inclusive developing the theoretical and experimental procedures utilized. As pigment adsorbent agent , acid activated bentonite from Northeast of Brazil was selected. The bentonite samples were activated with hydrochloric acid before being used. Both activation and oil bleaching operations were realized in a stirred and controlled temperature batch reactor. The effectiveness of the whole process has been related to the transmittance of the oil sample treated on several experimentally conditions, like bleaching equilibrium temperature and concentration variables. By mathematical deduction, making use of Freundlich equation and Lambert-Beer law, a new equation, that we named Fundamental Equation of Vegetable Oil Bleaching, was developed. This equation, more practical for correlating data, has not been found in engineering manuals. As well we developed calculus method for both bleaching and activation process. The main pigment of the vegetable oils was confirmed to be chlorophyll. We base the selection of 475 nm wave length to make transmittance determinations on this fact. The result obtained applying the set of equations developed agreed with experimental dada.

SÍMBOLOS USADOS

τ	Título do ácido
ρ_{xs}	Densidade do ácido na solução
ρ_x	Densidade do ácido puro
z	Fração mássica de água presente no reator de ativação
y	Fração mássica de bentonita a ser ativada
x	Fração mássica de ácido presente no reator de ativação
ρ	Densidade da mistura reacional
M_{reator}	Massa do reator
K	Constante na RFEBVO linearizada
X	Concentração no equilíbrio na RFEBVO linearizada
Y	Eficiência da clarificação na RFEBVO linearizada
T_o	Transmitância do óleo não-clarificado
l	Comprimento da cubeta do espectrofotômetro
$\tilde{k}$	Constante da lei de Lambert-Beer
T	Transmitância do óleo clarificado
K	Constante da RFEBVO
C_o	Concentração de pigmentos contidos no óleo, inicialmente
X	Massa de pigmentos adsorvidos ou composição ácida
C	Concentração, no equilíbrio, de pigmentos contidos no óleo
n	Constante da equação de Freunlich e da RFEBVO, adimensional
k^o	Constante da equação de Freundlich
x^o	Massa de pigmentos adsorvidos
D	Massa de clarificação
M_y	Massa de bentonita

μ Umidade da bentonita

$\rho_{óleo}$ Densidade do óleo

ψ_{brmt} Densidade da bentonita no reator de clarificação

$\psi_{óleo}$ Densidade do óleo no reator de clarificação

ψ Densidade do reator de clarificação

M_{yp} Massa de bentonita base úmida ou a ser pesada

M_z Massa de água

d Dosagem de clarificação

M_x Massa de ácido

$M_{óleo}$ Massa de óleo

M_{bent} Massa de bentonita ou outro adsorvente

θ Ângulo de referência de uma isoterma em relação à linha de referência

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

SUMÁRIO

CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO

Devido ao grande número de agentes clarificantes normalmente empregados nas indústrias de óleos, não se tem dados confiáveis sobre o consumo de bentonita neste setor industrial. No entanto, pode-se afirmar que uma grande quantidade de bentonita é consumida nas refinarias de óleos vegetais, principalmente nas do ramo alimentício.Também não existe padronização do agente clarificante nem do método de clarificação empregado. Na bibliografia consultada, encontrou-se apenas sugestões ou recomendações.

A prática usualmente adotada pelos fabricantes de óleos, para selecionar um determinado agente clarificante, consiste em se tratar uma dada amostra de óleo com o agente a ser selecionado, em estado pulverizado (usualmente numa granulometria de 200 mesh), utilizando-se o método de contacto ou de percolação. Inicialmente, o óleo é tratado até atingir uma coloração aceitável, utilizando-se uma determinada quantidade de um agente clarificante de boa qualidade. Em seguida, repete-se o processo com a argila desconhecida, mantendo-se as demais condições inalteradas. A eficiência é determinada através das massas dos dois agentes utilizados. Neste trabalho, a eficiência da clarificação feita é determinada relativamente à eficiência de referência, termo originalmente introduzido na Tecnologia de Óleos a partir desta tese.

O objetivo do presente trabalho é desenvolver uma metodologia para se determinar a eficiência dos processos envolvidos na ativação de argilas bentoníticas visando clarificação de óleos vegetais. Os ensaios foram feitos com adsorventes bentoníticos, muito encontrados na região, e óleo de algodão (*Gassypium herbaceum*). No entanto, os conceitos, métodos e técnicas abordados podem ser extendidos à clarificação de outros óleos, como o de soja, inclusive com outros tipos de adsorvente.

Partindo-se da Lei de Lambert-Beer e da isoterma de adsorção de Freundlich, uma nova equação, mais prática e geral para a clarificação de óleos, denominada, originalmente neste trabalho, de Equação Fundamental da Clarificação de Óleos Vegetais, foi deduzida. A partir desta equação, obteve-se, por raciocínios matemáticos, as equações de definição de eficiência de referência e de eficiência relativa. Estes conceitos servem para se avaliar a performace do processo de ativação, visando clarificação de óleos vegetais, assim como o da própria clarificação realizada. A técnica matemática desenvolvida permite determinar novos coeficientes para a isoterma de adsorção do sistema óleo-bentonita e comparar a eficiências de vários agentes clarificantes.

Foram desenvolvidas várias outras equações para cálculos da carga dos reatores de ativação e de clarificação, facilitando os cálculos feitos nos laboratórios industriais.

Experimentalmente, foram feitos alguns ensaios de ativação, visando clarificação de oléos vegetais, tendo como exemplo o óleo de algodão, projetando-se o equipamento utilizado para este fim.

O presente trabalho envolve conceitos de química inorgânica, química orgânica, cinética, adsorção, espectrofotometria, processos químicos, matémática, computação e engenharia - ou melhor, engenharia química.

CAPÍTULO II
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Minerais Montmorilloníticos

A palavra montmorillonita foi usada pela primeira vez para denominar os minerais encontrados próximos a Montmorillon, na França, em 1874. Essencialmente, tinham estes minerais a fórmula $Al_2O_3.4SiO_2.H_2O+xH_2O$ e apresentavam grande plasticidade.O grupo de estudos sobre argilominerais da American Mineralogical Society propôs o termo smectita para a montmorillonita.(GRIMSHAW,1971).

W. C. Knight foi o primeiro pesquisador a descrever os argilominerais montmorilloníticos em 1896, ao estudar as argilas localizadas na região de Fort Benton, Wyoming, U.S.A. Até hoje o termo bentonita é usado para denominar qualquer argila comercial que tenha montmorillonita.(GRIMSHAW, 1971).

HOEKS et. al.(1987) define bentonita como uma rocha macia, constituída principalmente de montmorillonita. Afirma este pesquisador que a bentonita foi formada em depósitos de cinzas vulcânicas, durante os períodos cretáceos ou terceários.

GRIM(1953) denomina bentonita as argilas que consistem principalmente do argilomineral montmorillonite, acompanhado por pequenas quantidades de quartz, cristobalite, mica, feldspato, zeólitas e outros minerais. No entanto, as propriedades da bentonita dependem da proporção e qualidade da montmorillonita.

Montmorllonita é um cristal em camadas de hidrossilicato de alumínio. De acordo com HOFMANN et al.(1948), a célula básica do cristal da montmorillonita é composta por uma folha de hidróxido de alumínio octaédrico entre duas folhas de sílica tetrédrica, em forma de sanduíche.

Uma das mais importantes propriedades das bentonitas é sua capacidade de adsorver moléculas de água e de outras substâncias polares. Moléculas de água são eletricamente ligadas como dipolos à dupla camada da bentonita, envolvendo o argilomineral.

A superfície da montmorillonita é carregada negativamente, resultando na adsorção de cátions como sódio, potássio, calcio e magnésio. A concentração de cátions na dupla camada decresce com a distâcia à superfície da argila.(HOEKS et.,1987).

As características de adsorção da montmorillonita estão relacionadas com o tipo de cátion adsorvido. Cátions monovalentes, principalmente de sódio, são atraídos menos fortemente pelo argilomineral do que cátions divalentes, resultando numa camada dupla relativamente grossa e de alta capacidade de adsorção de moléculas de água. Além disso, a largura da dupla camada diminui com o aumento da força iônica de solução no solo. Portanto,a percolação com água poluída pode

reduzir a largura da dupla camada tanto por troca iônica como pela alta concentração de sais contida na água.(HOEKS et.,1987).

No entanto, NARINE e GUY(1981) concluíram que organocátions monovalentes ligam-se mais fortemente à bentonita que os organocátions divalentes.

WOLFE at al.(1985) fizeram estudos sobre a interação entre a montmorillonita e compostos alquilaminas. Concluíram que a montmorillonita apresenta a abilidade de adsorver, entre as suas camadas, os compostos dodecilamina, dodecildiamina e propilamina.

Segundo EGER & MANDRYKA(1983), as bentonitas apresentam propriedades coagulantes para remover material suspensos em águas sujas. Relatam, no artigo lido, que não há diferença nos resultados obtidos quando bentonitas ativadas ou não-ativadas são empregadas para este fim. A dose ótima para remover materias em suspensão em águas sujas é de 2 g/litro, na presença de 15 mg/litro de poliacrilamida, como agente floculante.

Todas as argilas bentoníticas podem ser usadas como adsorventes de compostos polares ou apolares de baixo peso molecular. (OVCHARENKO & MINAKOVA, 1960)

A ativação ácida da bentonita, que altera a estrutura e a área específica da montmorillonita, torna este argilomineral adequado para adssorver produtos do petróleo, vários óleos e outraas substâncias. (KRUGLITSKII, 1973).

A atividade catalítica de argilas está relacionada com o alumínio em coodenação octaédrica. O alumínio então promove reações de íons carbônios. As bentonitas ácidas compotam-se como ácidos de Lewis.(TALAPATRA et al., 1983).

A capacidade de adsorver moléculas de água dos argilominerais montmorilloníticos está diretamente relacionada com a espessura da dupla camada e, portanto, com os íons presentes na superfície da argila. Por exemplo, a bentonita cálcica (de alto teor em Ca) tem pouca capacidade de adsorver moléculas de água relativamente à bentonita sódica (de alto teor de sódio)de Wyoming, U.S.A. Hoeks et al.(op. cit) pesquisaram a capacidade de inchamento de algumas bentonitas, chegando aos dados listados abaixo.

Capacidade de adsorção de água de bentonitas.

(Em cm^3 de água adsorvida por grama de argila seca seca)	
Bentonita de Wyoming	9-12
Bentonita cálcica	2-4
Bentonita cálcica ativada	6-9

Fonte:Hoeks et. all.(1987).

Estes dados mostram que a capacidade de adsorver moléculas de água de bentonitas cálcicas pode ser aumentada consideravelmente, por meio de ativação com sódio.

Segundo STURTON(1983) bentonita é uma argila relativamente barata e fácil de ser obtida. É encontrada em muitas partes do mundo. O mineral predominate na bentonita é a montmorillonita, um silicato de alumínio hidratado, com sódio e cálcio como cátions trocáveis. As bentonitas sódicas podem adsorver moléculas de água de 15 a 20 vezes o seu volume inicial.

Segundo SCHULTZ et al.(1985), as bentonitas foram muito empregadas como catalisadores de craqueamento nas refinarias de petróleo. As montmorillonitas só foram abandonadas com o advento das aluminas sintéticas e sílica-alumina. No momento, as indústrias preferem utilizar zeólitas como catalizadores. No entanto, existem um grande interesse em usar as bentonitas como suporte de catalisadores, devido aos seus grandes poros. Schultz e colaboradores estudaram alguns tipos de bentonitas brasileiras como suportes para catalisadores. Concluíram que catalisadores a base de molibdênio apresentam boa seletividade para reações de craqueamento e de hidrodessulfurização, quando suportados em bentonitas brasileiras.

Alguns pesquisadores têm estudado as montmorillonitas visando implementar reações de polimerização. Segundo HASSAN et al.(1989), as bentonitas apresentam bons resultados para este fim e sua atividade catalítica aumenta com tratamento ácido ou térmico. O aumento da atividade, relativamente a argila não tratada, é devido às modificações nos poros do argilomineral, conjuntamente com a ação dos sítios de ácidos de Lewis criados com a remoção de água adsorvida. O tratamento químico, por sua vez, cria sítios de ácidos de Bronsted, responsáveis pelo aumento da atividade do argilomineral. O tratamento ácido também causa destruição parcial da estrutura da montmorillonita, com retenção da camada alumina-silicato.

Segundo WARSHAW (1960), as bentonitas podem ser aquecidas até a temperatura de desidroxilação(500 a 800ºC), sem sofrer destruição da sua estrutura cristalina.

2.2 - Substituição isomórfica

Várias camadas estariam sobrepostas umas sobre as outras na direção do eixo basal, formando o argilomineral montmorillonítico. No entanto, dependendo das condições ambientais, o alumínio e o silício podem ser substituídos por outros elementos de tamanho semelhante, ocorrendo, devido a esse fato, um desbalanceamento das cargas elétricas do argilomineral.

Segundo GRIMSHAW(1971), muito raramente um argilomineral pode ser considerado como um simples composto. Muito frequentemente, um ou mais íons são substituídos em certa proporção por outros. A substituição deve levar em consideração o raio iônico em comparação com o íon substituído ou número de coordenação.

Segundo GRIM(1986), a substituição de Si^{4+} por Al^{3+}, Al^{3+} por Mg^{2+}, em um argilimineral, faz com que a camada de silicato tenha uma carga negativa efetiva, que normalmente é compensada pelos íons Na^{+}, Ca^{2+} e Mg^{2+}.

Segundo LAHAV et al.(1978), pode-se sintetizar peneiras moleculare a partir de bentonitas, fazendo-se a troca catiônica entre os cátions de compensação com cátions grandes de oxi-alumínio polimerizado. Estes polímeros inorgânicos, quando aquecidos, formam pilares que rompem a estrutura cristalina da argila e formam argilas com pilares permanentes, ou seja, peneiras moleculares.

Ao estudar a estrutura de bentonitas, GUPTA et al.(1986) concluíram que a montmorillonita presente nas amostras pesquisadas apresentavam uma deficiência de cargas positivas nas folhas octaédricas, assim como nas tetraédricas. Estas deficiências, devido à substituições isomórficas, eram supridas por cátions Ca^{++}, Na^{+} e K^{+}, posicionados entre as camadas do argilomineral.

Segundo DRZAJ(1971), substituições isomórficas do íon Al^{3+} por Mg^{2+} deixa a folha octaédrica deficiente de uma carga positiva, causando o aparecimento na superfície do sanduíche de uma carga negativa. Um efeito similar ocorre com a substituição de um íon Si^{4+} por um íon de Al^{3+}, na folha tetraédrica. O excesso de cargas negativas é compensado por outros íons, principalmente Ca^{2+}, Mg^{2+} e Na^{+}. Estes cátions podem então ser trocados por outros cátions. São por isso chamados cátions trocáveis e a capacidade apresentada pela bentonita em trocar estes cátions por outros é chamada capacidade de troca catiônica. A determinação da capacidade de troca catiônica de uma bentonita é, portanto, de grande importância para se determinar sua utilidade. Na presença de água, os cátions trocáveis tendem a se solvatar, sempre que moléculas de água penetram entre as folhas do sanduíche da montmorillonita. A substituição de Ca^{2+} or Mg^{2+} por Na^{+} é um importante processo tecnológico, de grande interesse prático, chamado ativação alcalina.

2.3 - Ativação de bentonitas

DRZAJ(op. cit.) fez vários ensaios de ativação alcalina de bentonitas iugoslávias com carbonato de sódio. No seu artigo, conlui que não existe correlação direta entre a percentagem de montmorillonita e as propriedades reológias medidas. Alerta o citado pesquisador que existem divergências quando se trata de afirmação sobre as propriedades dos argilominerais. Isto se deve, segundo ele, às impurezas naturais presentes na estrutura das amostras pesquisadas.

Segundo ALTHER(1983), as bentonitas, encontradas em minas localizadas em Wyoming, Dakota do Sul e Montana, nos EUA, apresentam qualidade natural para serem utilizadas em perfuração de poços, nas companhias petrolíferas, devido a propriedade de tixotropia destes minerais. Afirma o citado pesquisador, no artigo consultado, que as bentonitas de baixo teor de sódio e as que têm potássio, cálcio e magnésio como cátions trocáveis predominantes, precisam ser tratadas para utilização em perfuração do solo. A maioria das bentonitas importadas (relativamente aos EUA) também precisam ser ativadas com sódio para satisfazer as exigências de padronização do American Petroleum Institute(API).

Conforme pesquisa feita por GRIM(1962), a ativação ácida serve para transformar a montmorillonita em montmorillonita ácida pela substituição dos cátions saturantes metálicos alcalinos, como o sódio, potássio, cálcio e magnésio, pelo cátion hidrogênio ou hidroxónio, dependendo do caso.

Segundo SANTOS(1971), as argilas utilizadas como matéria-prima para obtenção de argilas ativadas por ácidos são argilas que, no estado natural, têm um poder descorante muito baixo, mas que desenvolvem um elevado poder descorante pelo tratamento com ácido mineral.

NUTTING(1943), demonstrou que somente algumas argilas montmorilloníticas podem ser ativadas, enquanto o tratamento ácido pode até ser prejudicial para outras argilas montmorilloníticas.

Segundo GRIM(1939), a ativação ácida também serve para aumentar a área específica da argila. Grim também concluiu que a propriedade de agir como agente descorante está diretamente correlacionada com a presença de íons H^+ e Al^{3+} como cátions trocáveis, em proporções adequadas.

Segundo GRIM(1962), a bentonita de Wyoming não pode ser tratada por tratamento ácido, pois se decompõe durante o processo. In natura, tem um poder descorante baixo.

HASSAN et al(1989) concluiram que o tratamento ácido da bentonita cria sitios de ácido de Bronsted, responsável pela acidez da argila tratada.

Segundo KOMAROV & SKURKO(1973), a produção comercial de adsorventes bentoníticos baseia-se na dispersão deste material em solução ácida, usualmene ácido sulfúrico ou clorídrico, a uma temperatura de 98-100ºC, por 6 horas.

OVCHARENKO et al.(1987), ativou bentonita com ácido clorídrico, fazendo-se passar os vapores do ácido por camadas de bentonita, num processo contínuo.

2.4 - Interação entre as bentonitas e outras substâncias

Segundo RICH(1960), o termo "argila descorante" é utilizado nas indústrias de óleos para designar argilas que, no estado natural ou após ativação química ou térmica, apresenta a propriedade de adsorver as matérias corantes dissolvidas em óleos minerais, vegetais ou animais.

Segundo GRIM(1962), o poder de uma argila pode ser devido, isolada ou simultaneamente, aos seguintes fatores: retenção dos pigmentos do óleo nos capilares da argila, adsorção seletiva e atividade catalítica da argila.

Segundo MANTELL(1951), não existe correlação direta entre a composição química e a atividade descorante ou a atividade de uma argila, sendo a composição química, isoladamente, insuficiente para a identificação de argilas descorantes.

Já WATTS & BILANSKI(1986), afirmam, logo no resumo do artigo publicado, onde relatam o estudo feito sobre a secagem de grãos por bentonitas sódicas, que as características de adsorção são função da composição da argila e dos íons adsorvidos.

Bentonita, um argilomineral abundante, contendo predominantemente montmorillonita, é um dessecante adequado para secar grãos. Devido ao seu baixo custo, grande adsortividade e não toxidez, é usada como clarificante alternativo nas indústrias de óleos.(GRAHAM et al.,1983).

Os argilominerais interagem com os compostos orgânicos. BART et al.(1979) trataram bentonita com ácido clorídrico, visando comprovar a interação da montmorillonita com diazometano.

Segundo CALDERBANK(1968) a bentonita tem a capacidade de reduzir drasticamente os efeitos dos herbicidas.

Segundo MISKARLI at al.(1984), a bentonita tem a propriedade de adsorver moléculas de fenol de soluções aquosas. Verificaram estes pesquisadores que para pH um pouco maior que 7, a adsorção sofre uma queda brusca. Já para pH maior que 12, a bentonita adsorve fortemente as moléculas de fenol. Nos experimentos, soluções de hidróxido de sódio e ácido acético foram empregadas para variar o pH do meio.

IVANOV & SLAVCHEVA(1981) estudaram as interações entre a bentonita e aminoácidos, concluindo que estes se decompõe, liberando o ácido carboxílico correspondente, ao entrarem em contacto com o argilominerall, sob certas condições de temperatura e pressão.

ALVAREZ et al.(1987), ao fazer reações compostos orgânicos e bentonita, concluiu que esta se composta como ácido de Lewis.

CONSIDINE(1974) afirma que o grau de adsorção que ocorre quando um sólido retem em sua superfície uma camada de adsorvato, a partir de uma solução líquida, depende dos seguintes fatores:

a)composição química do agente adsovente;
b)condições da superfície do adsorvente, incluindo área específica exposta, características físicas e geométricas;
c)natureza do material adsorvido;
d)temperatura;
c)concentração do agente adsorvido na fase líquida.

Segundo DENG(1995), os processos de adsorção têm se tornado de grande relevâcia nas operações unitárias da indústria química. O agente adsorvente é o componente mais crítico nos processos de adsorção. Do ponto de vista comercial e tecnológico, um adsorvente deve ter as seguintes característica:

a)alta capacidade de adsorção;
b)alta seletivade;
c)baixa resistência a transferêcia de massa;
d)estabilidade física, química e mecânica.

Na adsorção utiliza-se materiais, naturais ou sintéticos, de estrutura microcristalina. A seleção do sólido e do soluto ocorre com base na superfície da

estrutura cristalina. Áreas de até 100 cm^2 são encontradas, o que corresponde a de um de poro cilíndrico de diâmetro menor que 200 Angstron. A uma temperatura elevada a adsorção pode ocorrer através de uma verdadeira reação química, quando é chamada de quimissorção.

Os processos industriais de adsorção usualmente ocorrem sob condições em que as forças atrativas são fracas (tipo forças de Von der Waals). Neste caso, o fenômeno é dito fisissorção.

Segundo YANG(1987), os adsorventes tradicionais utilizados nos processos de adsorção na indústria incluem carvão ativado, sílica gel, alumina ativada, zeólitas e fuller´s earth. Segundo este pesquisador, recentemente, a esta lista acrescentam-se os adsorventes a base de peneiras moleculares, que vêm sendo desenvolvidos por vários pesquisadores em todo o mundo.

LAWRENCE et al.(1949) verificou que, ao clarificar óleos com vários adsorventes, existe uma temperatura ótima, onde a atividade do adsorvente é máxima.

DAVIS & MESSER(1929) demonstraram que a composição química de um adsorvente não guarda relação com sua atividade de adsorção. No entanto, Lawrence e colaboradores(op. cit.) concluíram que adsorventes com alto teor em sílica tem sua atividade diminuída com relação aos adsorventes com teores de sílica menores. Considine(op.cit) também considerou a influência da composição do adsorvente.

HASSLER & HAGBERG(1939) demonstraram que a clarificação de óleos vegetais por adsorção segue a equação exponencial de Freundlich.

A equação de Freundlich pode ser escrita na forma,

$$x^0/m = k^0 C^n$$

sendo

x^0=massa da substância adsorvida
m=massa do adsorvente
C=concentração no equilíbrio

O gráfico de x^0/m contra C, em escala logaritmica, resulta numa reta, de coeficientes k^0 e n.

As constantes k^0 e n dependem da natureza e da temperatura do sistema constituído pelas substâcias envolvidas.

Segundo JOKINEN(1983), o desenvolvimento de processos na indústria de óleos vegetais tem sido lento, principalmente na área de automação.

2.5 - Óleos vegetais

Neste ítem, os óleos são considerados de modo geral, sempre enfatizando os óleos vegetais. Com esta obordagem, pretende-se dar uma visão mais completa e geral sobre o assunto.

2.5.1 - Óleos e gorduras

Os óleos são substâncias hidrossolúveis formadas predominantemente pela condensação de glicerol com ácidos graxos. Em sua composição, apresentam substâncias glicerídicas e não-glicerídicas, além de ácidos graxos livres. (Moretto et al.,1986).

É bom deixar claro, neste momento, que a diferença entre óleo e gordura é apenas de definição. Segundo o Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, os óleos apresentam ponto de fusão abaixo de 20°C, tendo as gorduras ponto de fusão acima desta temperatura. Neste trabalho, usar-se-á a palavra óleo ou gordura, indistintamente, sem se considerar a definição do CNNPA. Normalmente, o termo óleo aplica-se mais aos glicerídeos de origem vegetal, enquanto o termo gordura aplica-se mais aos glicerídeos de origem animal. Esta regra não é fixa. Em todo o caso, a diferença entre óleo e gordura é semelhante à diferença entre gelo e água!

Óleos são lípidios presentes em organismos vegetais e animais, conjuntamente com carboidratos e proteínas. Fazem parte da composição do protoplasma celular ou como reserva de energia nos tecidos adiposos. As gorduras do protoplasma, como constituinte celular, estão em complexo com proteínas e sua quantidade não varia quando o organismo engorda. Já a quantidade de gorduras do tecido adiposo de reserva aumenta com a obesidade.

Os lipídios são importantes biologicamente, pois são fontes de energia para os seres vivos. Quando o organismo consome 1 grama de gordura, ocorre produção de 39 joules de energia. Também têm a função de servir como solvente de substâncias com atividade biológica, a exemplo das vitaminas, que são necessárias aos animais como alimentos reguladores de determinadas funções vitais. As gorduras também protegem o homem contra impactos mecânicos e o frio intenso. (PATAPOV & TATARINCHIK,1979)

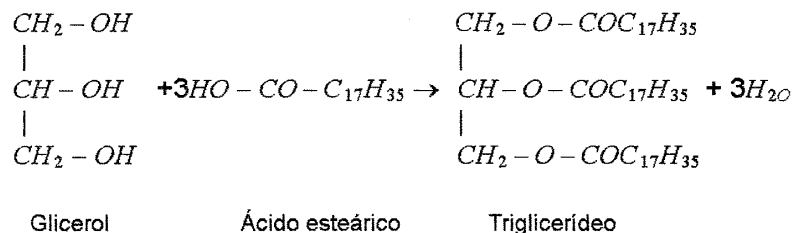
A quantidade de gorduras acumuladas em um organismo animal depende da dieta, da idade e de outros fatores. Normalmente, de 10 a 20% da massa de um organismo animal é formada por gorduras. Nas plantas, o óleo vegetal, que é sintetizado como produto da fotossíntese, acumula-se nas sementes e frutos, em teores de até 50% do total da massa do órgão vegetal. Nos animais, as gorduras são formadas a partir de alimentos gordurosos e carboidratados.

O principal constituinte das gorduras são os ácidos carboxílicos de alto peso molecular, ligados à molécula de glicerol, como os triglicerídeos de ácidos palmitoléico, esteárico oléico, linoléico, etc.

CHEVREUL, segundo PATAPOV & TATARINCHIK(1979), foi o primeiro pesquisador a desvendar a natureza das gorduras.

BERTHELOT(1854) fez a primeira síntese de gorduras, ao aquecer glicerol com ácido esteárico.

$$
\begin{array}{lll}
CH_2-OH & & CH_2-O-COC_{17}H_{35} \\
| & & | \\
CH-OH & +3HO-CO-C_{17}H_{35} \rightarrow & CH-O-COC_{17}H_{35} \ + 3H_{2O} \\
| & & | \\
CH_2-OH & & CH_2-O-COC_{17}H_{35}
\end{array}
$$

Glicerol Ácido esteárico Triglicerídeo

Todos as gorduras têm o glicerol em sua estrutura, ligado a diferentes tipos de ácidos carboxílicos. A diferença entre os diversos tipos de gorduras está no ácido que participa da reação de esterificação com o glicerol.

Os ácidos mais importantes, que participam da composição de óleos e gorduras, são os ácidos monocarboxílicos de cadeias lineares não ramificadas e de número par de átomos de carbono. Os ácidos saturados incluem os ácidos butírico (C_4), capróico(C_6), caprílico (C_8),cáprico (C_{10}), etc. Nas TABELAS 2.1 e 2.2, estão as dritribuições composicional, em porcentagens, de ácidos carboxílicos encontrados em alguns óleos e gorduras vegetais e animais. Observe-se que estes valores referem-se ao teor total de ácidos monocarboxólicos presentes em óleo e gorduras e unidos ao glicerol. Em média, 90% da massa dos óleos e gorduras constituem-se destes ácidos.

As gorduras de óleos vegetais são mais ricas em ácidos insaturados, relativamente às gorduras de origem animal. O óleo de oliva, por exemplo, contem 80% de ácido oléico. No óleo de girassol, este percentual é de 36%. As gorduras provenientes de animais contêm até 40% de ácido oléico e até 25% de ácido palmitoléico, possuindo outros ácidos saturados, cujo número de carbono varia de 4 a 12. A manteiga de vaca contém 2,4% de ácido butírico. O leite de cabra ou ovelha contém ácidos saturados, cujo número de átomos de carbono varia de 6 a 8. As gorduras provenientes de animais mamíferos contêm ácidos insaturados, cujo número de átomos de carbono varia de 16 a 18.

Existe uma tendência generalizada em se evitar consumir alimentos que contenham os ácidos mirístico e palmítico. Acredita-se que estes ácidos aumentem a incidência de colesterol no sangue, causando hipercolesterolomia àquele que abuse de alimentos gordurosos. A prática médica não recomenda o consumo de alimentos ricos em gorduras saturadas.

As propriedades químicas e físico-químicas dos óleos dependem da composição dos ácidos carboxílicos presentes. As gorduras naturais não têm ponto de fusão definido, devido serem misturas complexas de glicerídeos. A temperatura de solidificação de uma gordura é uma função crescente da quantidade de ácidos saturados.

TABELA 2.1 - Distribuição composicional , em porcentagens, dos ácidos monocarboxílicos de óleos e gorduras vegetais.

N.º de C	Ácido carboxílico	Fórmula	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
6	Capróico	$C_6H_{11}COOH$															2	
8	Caprílico	$C_7H_{15}COOH$				8						3	6				10	
10	Cáprico	$C_9H_{19}COOH$				7						4	4				8	
12	Láurico	$C_{11}H_{23}COOH$				48						51	45				46	
14	Mirístico	$C_{13}H_{27}COOH$	0.6			17.5			1			17	17		1		9	
14	Miristoleico	$C_{13}H_{25}COOH$																
16	Palmítico	$C_{15}H_{31}COOH$	22.9	8.3	7.5	8.8	14	11	48	6	6.5	8	9	14	15	4	8	24
16	Palmitoleico	$C_{15}H_{29}COOH$					2								1			
18	Esteárico	$C_{17}H_{35}COOH$	2.2	5.4	3.5	2	2	6	4	5	4.5	2	3	4	2	2	2	36
18	Oleico	$C_{17}H_{33}COOH$	24.7	24.9	46.3	6	64	29	38	61	20.9	13	13	20	45	19	13	38
18	Linoleico	$C_{17}H_{31}COOH$	49.7	52.7	42	2.5	16	52	9	22	17.4	2	3	55	36	14	2	2
18	Linolênico	$C_{17}H_{29}COOH$		7.9							50.6			7		8		
20	Gadoléico	$C_{19}H_{18}COOH$														13		
20	Araquídico	$C_{19}H_{39}COOH$		0.9	0.5					2								
20	Araquidônico	$C_{19}H_{31}COOH$									0.1							
22	Erúcico	$C_{21}H_{41}COOH$														40		
22	Bebênico	$C_{21}H_{43}COOH$								3								
22	Clupanadônico	$C_{21}H_{35}COOH$																
24	Lignocérico	$C_{23}H_{47}COOH$			0.2					1								

Fonte: Vide referências bibliográficas.

A-Oleo de algodão
B-Óleo de soja
C-Óleo de milho
D-Óleo de coco
E-Óleo de oliva
F-Óleo de girassol
G-Óleo de dendê
H-Óleo de amendoim
I-Óleo de linhaça
J-Óleo de amêndoa de palma
K-Óleo de babaçu
L-Óleo de trigo
M-Óleo de arroz
N-Óleo de colza
O-Óleo de uricuri
P-Manteiga de cacau

TABELA 2.2 - Distribuição composicional , em porcentagens, dos ácidos monocarboxílicos de óleos e gorduras animais.

N.° de C	Ácido carboxílico	Fórmula	A	B	C	D	E
4	Butírico	C_3H_7COOH					*
6	Capróico	$C_5H_{11}COOH$					*
8	Caprílico	$C_7H_{15}COOH$					*
10	Cáprico	$C_9H_{19}COOH$					*
12	Láurico	$C_{11}H_{23}COOH$					*
14	Mirístico	$C_{13}H_{27}COOH$	1	8	1	7	12
14	Miristoleico	$C_{13}H_{25}COOH$	0.2	1.5			
16	Palmítico	$C_{15}H_{31}COOH$	28	12.1	21	16	
16	Palmitoleico	$C_{15}H_{29}COOH$	3	15		17	
18	Esteárico	$C_{17}H_{35}COOH$	13	2.3	30	1	11
18	Oleico	$C_{17}H_{33}COOH$	46	33.4	43	27	25
18	Linoleico	$C_{17}H_{31}COOH$	6		5		2
18	Linolênico	$C_{17}H_{29}COOH$	0.7	9			
20	Gadoléico	$C_{19}H_{18}COOH$					
20	Araquídico	$C_{19}H_{39}COOH$	2				
20	Araquidônico	$C_{19}H_{31}COOH$		8.2		20	
22	Erúcico	$C_{21}H_{41}COOH$					
22	Bebênico	$C_{21}H_{43}COOH$					2
22	Clupanadônico	$C_{21}H_{35}COOH$		10.5		12	
24	Lignocérico	$C_{23}H_{47}COOH$					

Fonte: Vide referências bibliográficas.
* Ácidos até 12 átomos de carbono: 12%. O restante, 7%, são outros ácidos monoinsaturados, não determinados.

A-Toucinho
B-Óleo de baleia
C-Sebo de carneiro
D-Óleo de savelha
E-Gordura de leite

O grau de insaturação de uma gordura é determinado pelo índice de iodo, que mostra o número de grama de iodo que se adiciona aos componentes insaturados presentes em 100 gramas de gorduras, sob determinadas condições. Para o óleo de linhaça este índice é de 175. Para a manteiga, 30.

As gorduras prontamente se dissolvem em solventes orgânicos, tais como clorofórmio, tetracloreto de carbono, benzeno, tolueno, hexano e gasolina. São insolúveis em água, podendo com esta formar emulsões, na presença de agentes estabilizadores. Aliás, as gorduras formam emulsão nos tecidos animais sob condições naturais, estabilizadas por proteinas, bilis e sais. Um exemplo de emulsão estabilizada por proteinas é o leite. A emulsificação é preciso para que os órgãos digestivos rapidamente façam a digestão alimentar das gorduras. Durante a digestão, as gorduras são hidrolizadas - sob a ação da enzima lipase, presente na saliva, no fígado e no intestino - à ácidos livres e glicerol, que passam através das paredes intestinais para outras partes do organismo, onde se recombinam e formam as gorduras de reservas.

As gorduras tendem à rancidez, quando expostas ao ar úmido e à luz, adquirindo sabor e odor desagradáveis, devido ao aumento da quantidade de ácidos livres, de 6 a 12 átomos de carbono, e de metil-cetonas, principais produtos da oxidação de gorduras.

Dentre as substâncias presentes nos óleos vegetais, as de interesse para o presente trabalho compreendem a clorofila e os carotenóides, que estão no grupo dos não-glicerídeos que afetam a aparência dos óleos, dando-lhes coloração de forte intensidade e não aceitas comercialmente.

Os carotenóides são responsáveis pela coloração amarelo-avermelhada, como, por exemplo, do óleo de dendê. Já a clorofila, de cor verde, é responsável pela pigmentação esverdeada, por exemplo, do óleo de soja.

Dos 70 carotenóides identificados, o mais importante é o β-caroteno, que vem a ser a pró-vitamina A. No óleo de dendê, os carotenóides estão presentes de 0.05 a 0.20 por cento.

A clorofila é uma substância de estrutura complexa, responsável pelo processo de fotossíntese das plantas. Absorve a radiação visível, acumulando a energia necessária para realizar a reação global $6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$, através da qual forma - a partir de gás carbônico e água - glicose, com liberação de oxigênio e produção de energia.

A energia absorvida pela clorofila é, portanto, armazenada na forma de carboidratos. Neste processo de absorção de energia, a luz visível excita um elétron da clorofila. Este elétron, no estado excitado, volta ao estado normal em torno de um milionésimo de segundo, emitindo a energia característica da cor verde.(ALLINGER et al.,1976)

ALLINGER et al.(1978) também afirmam que se a clorofila fosse a única espécie absorvente de radiação presente nos cloroplastos das plantas, a fotossíntese seria eficiente somente na região em que a clorofila absorve fortemente, nos

comprimentos de onda nas faixas (ranges) de 400 a 550 nm e de 650 a 700 nm. Os carotenóides, solúveis em lipídios - além de outros pigmentos, como a xantofila, de coloração amarela - também estão presentes nos cloroplastos, uma vez que a fotossíntese tem performance em toda a região do espectro visível.

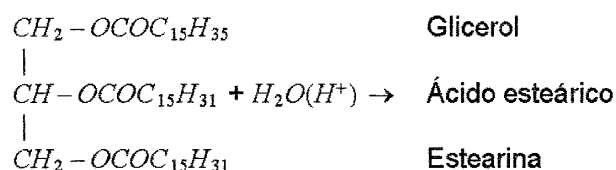
Os cloroplastos das plantas são estruturas compactadas em forma de discos, que contêm no seu interior a clorofila, carotenos, proteínas e lipídios. As moléculas de clorofila estão intercaladas por segmentos de caroteno, imersos em substâncias lipídicas.

No processo de extração de óleos, durante o esmagamento das sementes, os cloroplastos são rompidos, liberando estes pigmentos, principalmente clorofila e caroteno, que ficam, então, dispersos no óleo, imprimindo-lhe coloração característica, dependendo do tipo da semente oleaginosa empregada.

2.5.2 - Processamento industrial

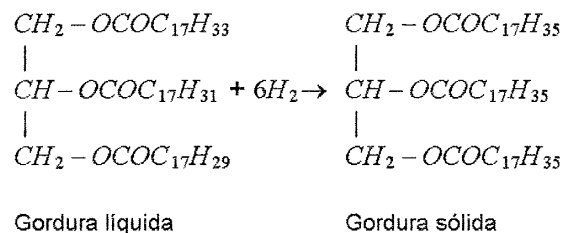
Nas indústrias, a reação de lipólise hidrolítica é largamente empregada para obtenção de glicerol e de ácidos graxos ou seus sais, como, por exemplo, os sabões.

Na lipólise em meio ácido, tem-se como produto uma mistura de glicerol, ácidos graxos livres e estearina, como se vê na reação abaixo,

$$\begin{array}{lll} CH_2-OCOC_{15}H_{35} & & \text{Glicerol} \\ | & & \\ CH-OCOC_{15}H_{31} & + H_2O(H^+) \rightarrow & \text{Ácido esteárico} \\ | & & \\ CH_2-OCOC_{15}H_{31} & & \text{Estearina} \end{array}$$

Em meio básico, a reação de lipólise resulta sabões e glicerol.

Uma outra importante reação usada nas indústrias é a hidrogenação de gorduras, que converte gorduras liquidas em gorduras sólidas. Esta reação consiste em se adicionar hidrogênio aos ácidos carboxílicos insaturados, convertendo-os a ácidos saturados, de ponto de solidificação mais baixo. Neste processo, usa-se esponjas de niquel como catalizador, sob temperatura de 200°C e pressão de 15 kg/cm^2. O esquema abaixo exemplifica o tipo de reação que no processo.

$$\begin{array}{lll} CH_2-OCOC_{17}H_{33} & & CH_2-OCOC_{17}H_{35} \\ | & & | \\ CH-OCOC_{17}H_{31} & + 6H_2 \rightarrow & CH-OCOC_{17}H_{35} \\ | & & | \\ CH_2-OCOC_{17}H_{29} & & CH_2-OCOC_{17}H_{35} \end{array}$$

Gordura líquida		Gordura sólida

O processo de hidrogenação também remove odores e a coloração escura de óleos e gorduras. Os óleos de fígado de peixe e gorduras de animais marinhos são hidrogenados com este fim.

Por serem mais convenientemente transportadas, as gorduras sólidas têm essa vantagem óbvia em relação aos óleos.

Com o melhor grau de hidrogenação obtido industrialmente, as margarinas são emulsões de gorduras de origem animal ou vegetal. Assemelham-se à manteiga pela aparência e odor. No processo de fabricação deste alimento, para simular o odor de manteiga, dicetona, $CH_3COCOCH_3$, que é o principal componente aromático da manteiga, é incorporada ao produto. As margarinas comerciais contêm, além do óleo hidrogenado e dicetona, outros ingredientes, ou sejam: lecitina de soja, vitamina E, mono e diglicerídeos, como estabilizantes; ácido cítrico, como antioxidante; ácido láctico, como acidulante; sorbato de sódio ou potássio, como conservante. Alguns fabricantes, para imprimir uma coloração amarela às margarinas, usam gemas de ovos ou β-caroteno, como corantes naturais. As margarinas comerciais também podem conter de 15000 a 30000 UI de vitamina A por Kg de produto. Cada 100 g de margarina pode fornecer de 300 a 700 Kcal, dependendo do teor de gorduras. Contêm de 1 a 2% de hidróxido de sódio. Os produtores de margarinas, para atrair o consumidor, cada vez mais, procuram melhorar a qualidade dos seus produtos, aumentando o teor de ácidos graxos poli-insaturados e deixando-as livres de colesterol. Segundo a Sociedade Brasileira de Cardiologia, as gorduras poli-insaturadas, ao contrário das saturadas, podem até mesmo auxiliar na diminuição das taxas de colesterol, diminuindo, assim, os riscos de se contrair hipercolesterolemia.

Os óleos vegetais caracterizam-se pelos processos de auto-oxidação e polimerização. Estas propriedades são utilizadas industrialmente na fabricação de óleos secante, tintas e vernizes. Os óleos secantes são produzidos a partir de óleos que contém uma grande quantidade de ésteres de ácidos linoléico e linolênico, contidos por exemplo, em óleos de linhaça e de girassol, conforme pode-se observar na TABELA 2.1. Os óleos secantes são líquidos escuros de densos, que "secam-se" ao ar, formando um filme na superfície exposta. Enquanto secam, estes óleos são oxidados pelo oxigênio do ar atmosférico. Para acelerar o processo de secagem, óxidos ou sais de cobalto, magnésio ou chumbo, são adicionados, como agentes secativos.

2.5.3 - Refino de óleos vegetais

Moretto et al.(op.cit) definem o processo de refinação de óleos como um conjunto de operações que visam a transformar os óleos brutos em óleos comestíveis - quando o consumo assim o exija. A grande maioria dos óleos destinados ao consumo humano é submetida à refinação, cuja finalidade é melhorar a aparência, o odor e o sabor, por remoção de substâncias coloidais, proteínas, fosfatídeos, ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, lactonas, acetais, polímeros, hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres de baixo peso molecular, além de sais de cálcio, silicatos, fosfatos e umidade.

Conforme se pode acompanhar na FIGURA 2, as etapas principais do processo de refino de óleos vegetais são: degomagem, neutralização, clarificação e desodorização. A seguir, estas etapas são descritas sucintamente.

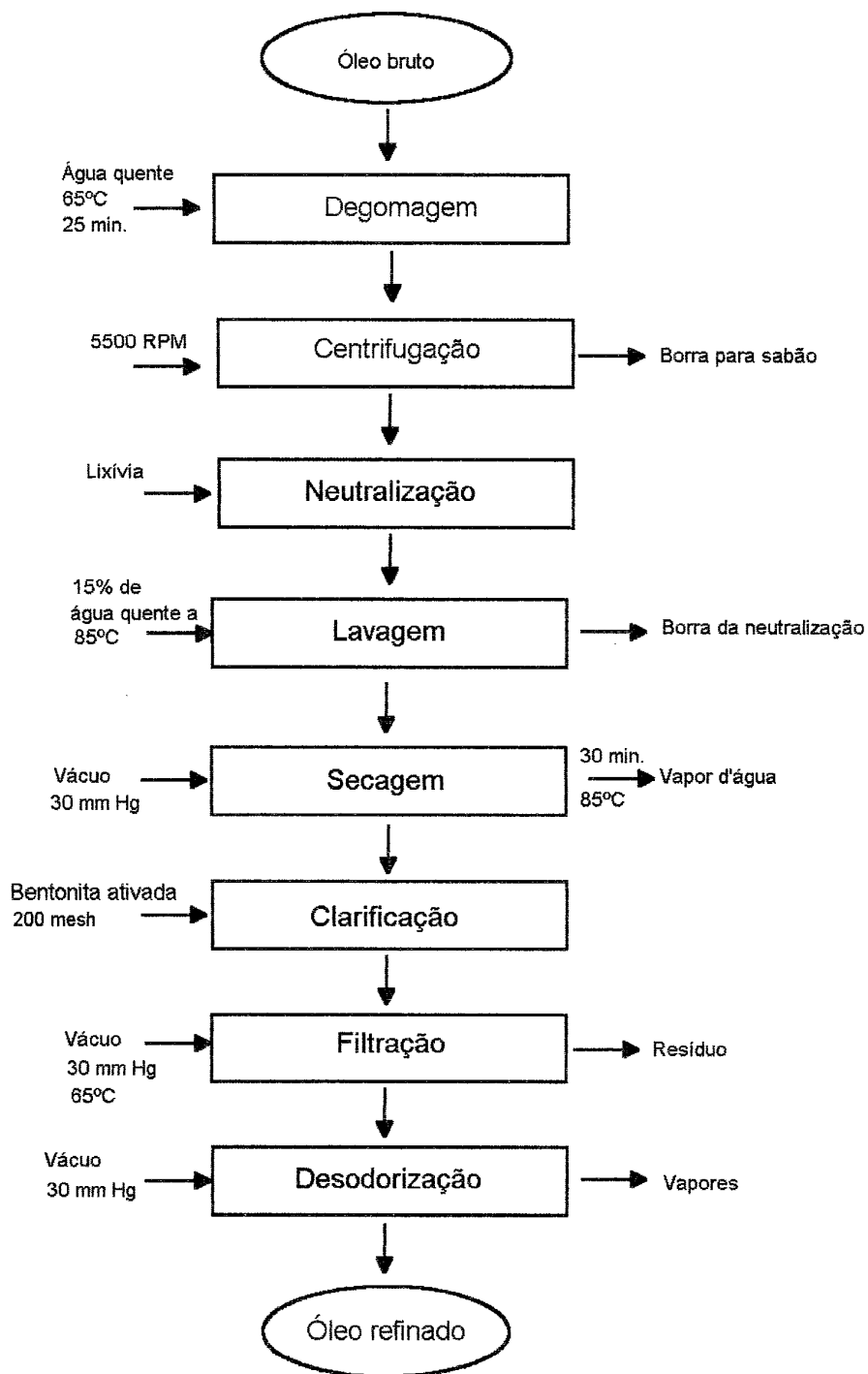



FIGURA 2 - Fluxograma do processo de refino de óleos vegetais.

a) Degomagem

Na degomagem, os fosfatídeos, as proteínas e as substâncias coloidais, dissolvidas ou dispersas no óleo, são removidos. O métoto consiste em se adicionar 3% de água ao óleo, aquecido a 65°C, mantendo-o sob agitação por 25 minutos, quando um precipitado é formado. Por centrifugação a 5500 RPM, o precipitado é removido do óleo.

b) Neutralização

Hidróxido de sódio ou carbonato de sódio, adicionados ao óleo, removem os ácidos graxos livres, assim como ácidos oxidados, proteínas e produtos da decomposição de glicerídeos. Durante esta etapa, a neutralização dos ácidos graxos ocorre na interface óleo-solução alcalina. Uma vez que as fases não são intersolúveis, é preciso que a solução alcalina seja dispersa no óleo.

c) Clarificação

Nas etapas anteriores, degomagem e neutralização, já ocorre uma certa clarificação do óleo em tratamento. No entanto, o mercado consumidor exige óleos quase transparentes, com o mínimo de coloração. Esta qualidade é atingida pelos fabricantes de óleos através do processo de clarificação, utilizando-se agentes clarificantes de boa qualidade. Dentre os clarificantes usados, destacam-se as argilas bentoníticas ativadas com ácidos. Algumas indústrias usam estes adsorventes em misturas de 5 a 10% de carvão ativado; outras usam apenas a bentonita. A escolha do agente clarificante adequado é de suma relevância, pois a escolha errada aumenta o custo global do processo de produção, com perdas, por exemplo, devido a maior retenção de óleo pelo agente adsorvente e maior gasto de energia, relativamente a um outro adsorvente, mais econômico.

O processo de clarificação usualmente empregado nas indústrias consiste do seguinte procedimento: inicialmente o óleo é secado no clarificador a uma temperatura de aproximadamente 85°C, sob vácuo de 30 mm Hg, por cerca de 30 minutos. Esta secagem preliminar objetiva aumentar o rendimento da clarificação, já que na presença de água a atividade do agente clarificante diminui. Uma vez o óleo seco, adiciona-se o agente clarificante, numa dosagem de 2 a 3%, dependendo do tipo de óleo, do agente clarificante e da temperatura de clarificação. Deixa-se clarificar sob agitação a uma temperatura de 90°C, por 25 minutos. Findo este tempo, o óleo é filtrado em filtros-prensa, após ter sido resfriado a 65°C.

d) Desodorização

Na desodorização, remove-se as substâncias odoríferas e de paladar desagradáveis. Nesta etapa, usa-se vácuo a uma pressão de 5 mm Hg, em temperatura ambiente, com o que estas substâncias são volatilizadas. Opcionalmente, pode-se passar vapor direto no desodorizador, o que remove também os ácidos graxos livres não atingidos pela neutralização. O vácuo é usado para diminuir o tempo de volatilização, impedindo, assim, a oxidação e a hidrólise do óleo.

Na etapa de desodorização, remove-se do óleo as seguintes substâncias: aldeidos, cetonas, ácidos graxos oxidados, carotenóides, esteróis, fosfatídeos - que são as substâncias produzidas durante o armazenamento e processamento da semente oleaginosa. Remove-se também ácidos graxos livres não-neutralizados - como já dito - além de hidrocarbonetos insaturados e peróxidos.

No presente trabalho, o processo de clarificação foi pesquisado relativamente ao agente clarificante, enfocando novo método de escolha e determinação da eficiência do processo de adsorção envolvido.

CAPÍTULO III
MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Materiais

3.1.1 - Equipamentos

Os principais equipamentos usados na presente pesquisa, sem se considerar aqueles que são de uso rotineiro em laboratório - como balança, estufa, etc - estão descritos abaixo.

3.1.1.1 - Reatores

Os ensaios de coleta de dados foram feitos em um equipamento que consiste de um banho termostático, marca FANEN, modelo UNITEMP, modificado para os própositos deste trabalho. As FIGURAS de 3.1 a 3.6 mostram os principais equipamentos usados na pesquisa.

O aparelho original consiste de um tanque, com dimensões externas de 35x36x46 cm^3, revestido internamente por inox e com uma camada de 3 cm de isolamento térmico. A parte superior deste tanque contem uma placa de dimensões 35x18 cm^2, sob a qual está fixada uma resistência elétrica, para aquecimento do fluido de serviço por fornecimento de calor via efeito joule. Sobre esta placa, encontra-se uma caixa contendo o controlador de temperatura propriamente dito, cuja escala de leitura varia de 0 a 100ºC, com o circuito elétrico de controle e ajuste do set-point. O circuito faz o controle tendo como entrada a temperatura do fluido de serviço,no qual é introduzido um termistor NTC.

Para operacionalização do presente trabalho, foram feitas as seguintes modificações no equipamento original descrito acima:

a)A caixa do circuito elétrico teve que ser retirada de sua posição original, pois os vapores de água e de ácido depositavam-se sobre a placa do circuito, causando-lhe sérios danos por corrosão,até inutilizá-la totalmente, quando então tinha de ser recuperada. Como solução deste problema, a caixa de controle foi colocada distante do tanque, ligada a este tão somente através dos fios esmaltados do termistor.

b)Foi confeccionado uma plataforma para fixação do reator. Esta plataforma conpreende duas placas, em alumínio, espaçadas e interconectadas através de dois pares de hastes, em ferro galvanizado, rosqueadas. Nestas placas foram feitos quatro furos, localizados nos vértices de um retângulo centralizado de dimensões 36x23 cm^2. No centro da placa inferior foi feito uma abertura de 8 cm de diâmetro,para sustentação do reator. Na placa superior, foi feito um furo central, para passagem do eixo do motor do agitador, e quatro furos, localizados nos vértices de um quadrado de dimensões 8x8 cm^2, para fixação da base do motor do agitador. O motor foi fixado na placa superior, sobre uma base de madeira presa por parafusos. Após montado, o sistema fica com altura ajustável às necessidades operacionais. A placa inferior

possui um conjunto de placas adaptadoras da boca de fixação do reator, para utilização do sistema com reatores de diferentes tamanhos.

c)Para misturar a carga do reator, um agitador, feito em vidro,com um par de hélices de fluxo vertical, foi utilizado. A rotação deste agitador foi fornecida através de um motor de passos, de 20 volts, corrente contínua, fixado na placa superior. A haste do agitador conecta-se ao eixo do motor propulsor através de duas luvas, feitas em latão, entre as quais é introduzido um pedaço de plástico. As peças, constituídas por conectores, plastico, eixo do agitador e eixo do motor, são presas por meio de pequenos parafusos.

Para os ensaios de ativação, utilizou-se um reator cilíndrico,de 15 cm de diâmetro,com capacidade total de 3 litros. Para os ensaios de clarificação, reatores menores foram usados.

No interior do tanque foi introduzido água de aquecimento, em quantidade suficiente para encobrir toda a resistência elétrica e 30% do reator. Um termômetro também foi introduzido no reator para verificação da temperatura de operação do processo.

3.1.1.2 - Espectrofotômetro

Para as leituras de transmitância do óleo, utilizou-se um espectrofotômetro com leituras na região do visível, de 400 a 700 nm, marca BAUSCH LOMB, modelo SPECTRONIC 20. Para a referência, utilizou-se água destilada. A FIGURA 3.3 mostra o espectrofotômetro utilizado.

3.1.2 - Amostras para os ensaios

As amostras de óleo de algodão foram fornecidas pela indústria ROVSA - Refinaria de Óleos Vegetais S.A.

As amostras de bentonita foram fornecidas pela BENTONIT UNIÃO DO NORDESTE S.A., na granulometria de 200 mesh, cujas composições mineralógica e química encontram-se na TABELA 3.

3.2 - Métodos para realizar os ensaios

3.2.1 - Ativação ácida da bentonita

Uma vez tomadas as devidas quantidades dos reagentes segundo o procedimento descrito no CAPÍTULO IV - como sejam, quantidade de ácido, quantidade de água e quantidade de bentonita, conforme as percentagens requeridas pelo ensaio - seguem-se os passos do processo das ativações feitas nete trabalho.

Conforme se pode acompanhar no fluxograma da FIGURA 3.7, no reator, junta-se ao volume de água, determinado segundo os cálculos feitos, a quantidade de bentonita, previamente triturada a 200 mesh. Aciona-se o refluxo com água corrente e o sistema de agitação a rotação constante. Deixa-se o sistema em

suspensão entrar em equilíbrio a 98 °C. Adiciona-se o volume de ácido medido. Sob agitação, deixa-se passar 3 horas ininterruptas. Findo este tempo, desliga-se o sitema. Retira-se o reator do tanque de aquecimento. Filtra-se a massa reacional a vácuo, utilizando-se funel de buchner. Lava-se o resíduo até o filtrado ficar relativamente limpo (três vezes o volume do reator). O resíduo é então posto numa estufa a 110°C por 24 horas. Findo este tempo, o resíduo seco é triturado e passado em peneira de 200 mesh. Guarda-se para fazer os ensaios de clarificação.

3.2.2 - Clarificação do óleo

Analogamente ao procedimento anterior, uma vez tomadas as devidas quantidades dos reagentes segundo procedimento descrito no Capítulo IV - como sejam, quantidade de óleo e quantidade de bentonita, conforme as percentagens requeridas pelo ensaio - seguem-se os passos do processo das clarificações feitas neste trabalho.

Conforme se pode acompanhar na FIGURA 3.8, no reator, coloca-se o volume de óleo medido, segundo os cálculos feitos. Aciona-se o sistema de agitação a rotação constante e deixa-se entrar em equilíbrio na temperatura de clarificação desejada. Adiciona-se a quantidade de bentonita, previamente tratada, na granulometria de 200 mesh. Deixa-se adsorver por cerca de 20 minutos ininterruptos. Findo este tempo, desliga-se o sitema. Retira-se o reator do tanque de aquecimento. Filtra-se a massa reacional a vácuo, utilizando-se funil de buchner. Faz-se a leitura da transmitância do filtrado no espectrofotômetro.

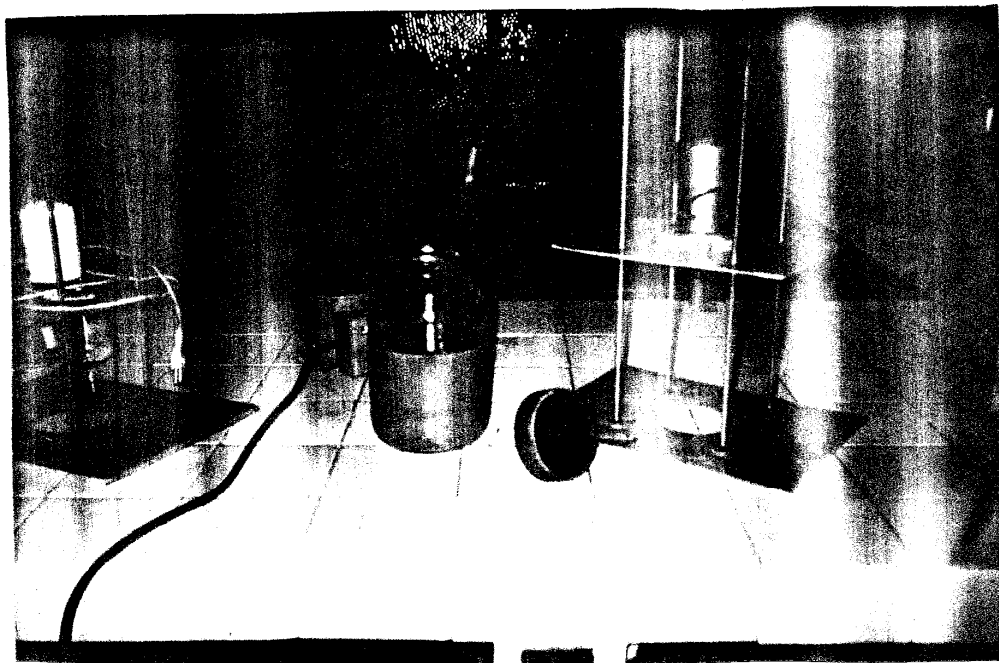



FIGURA 3.1 - Carga do reator de ativação.

FIGURA 3.2 - Reator pronto para ser introdozido no tanque de aquecimento.

FIGURA 3.3 - Tanque de aquecimento.

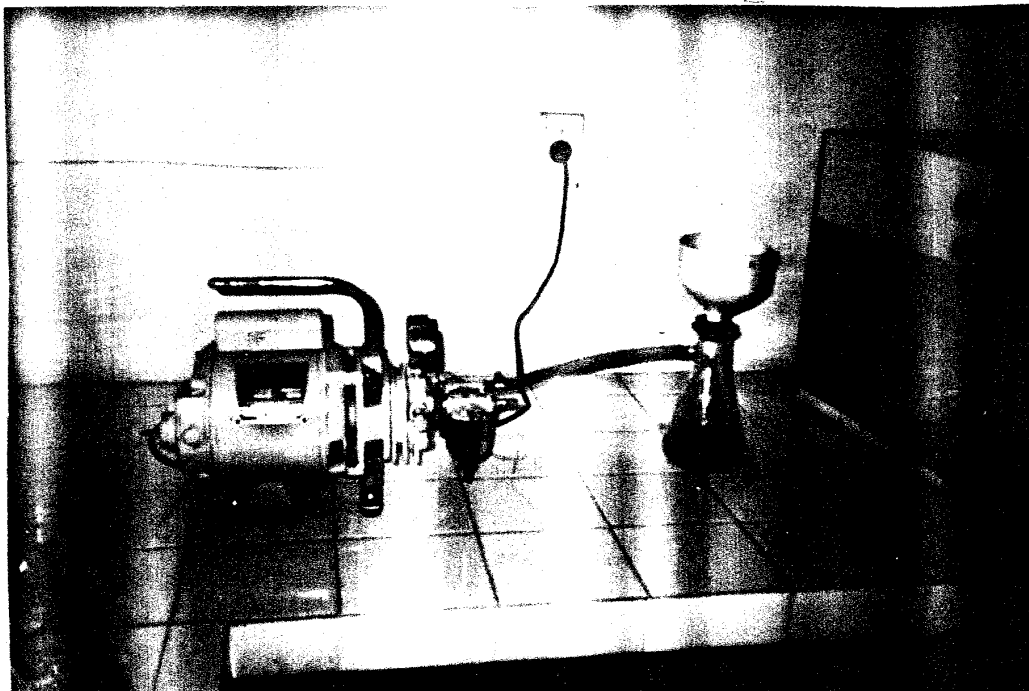



FIGURA 3.4 - Sistema de filtração.

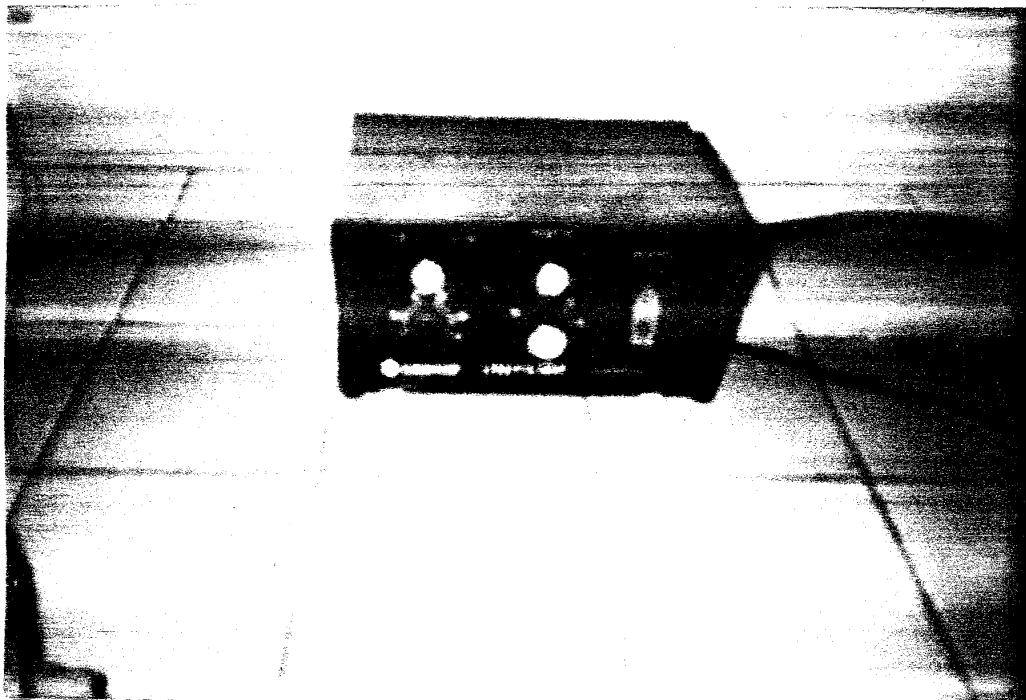



FIGURA 3.5 - Controlador de temperatura.

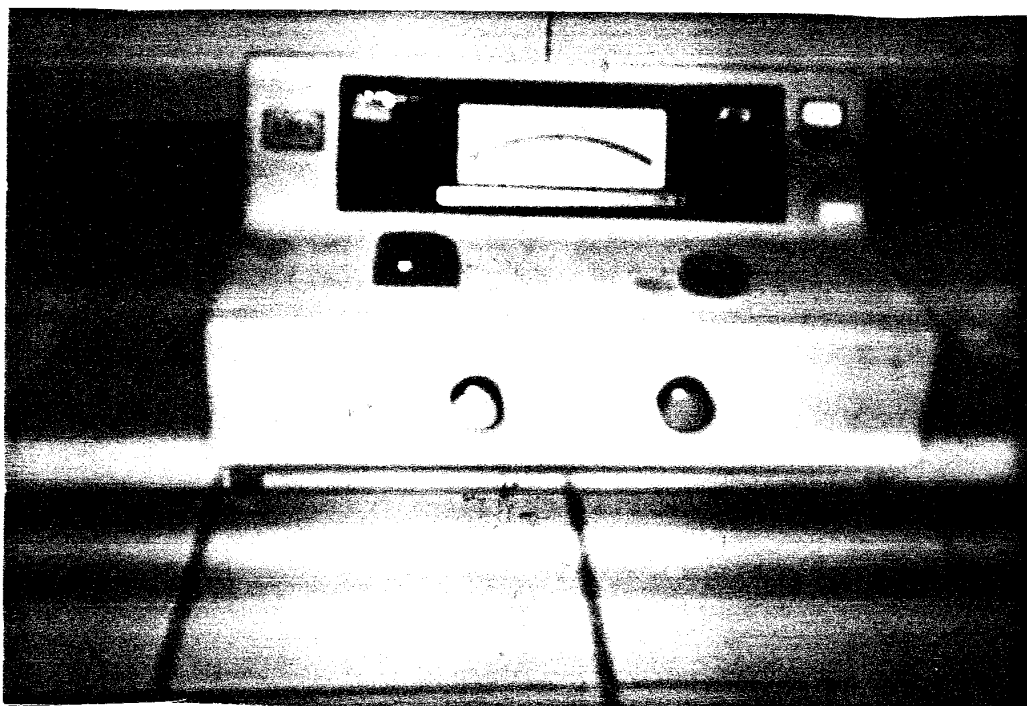



FIGURA 3.6 - Espectrofotômetro.

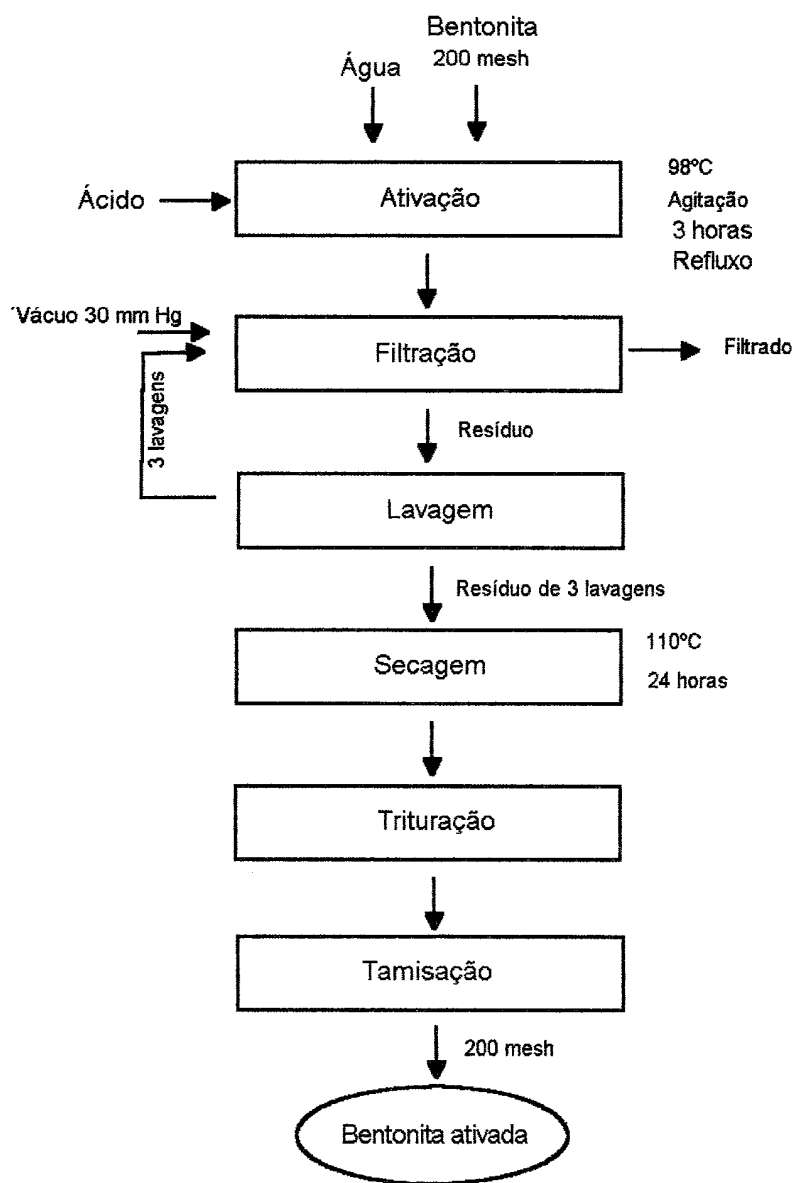



FIGURA 3.7 - Fluxograma do processo de ativação.

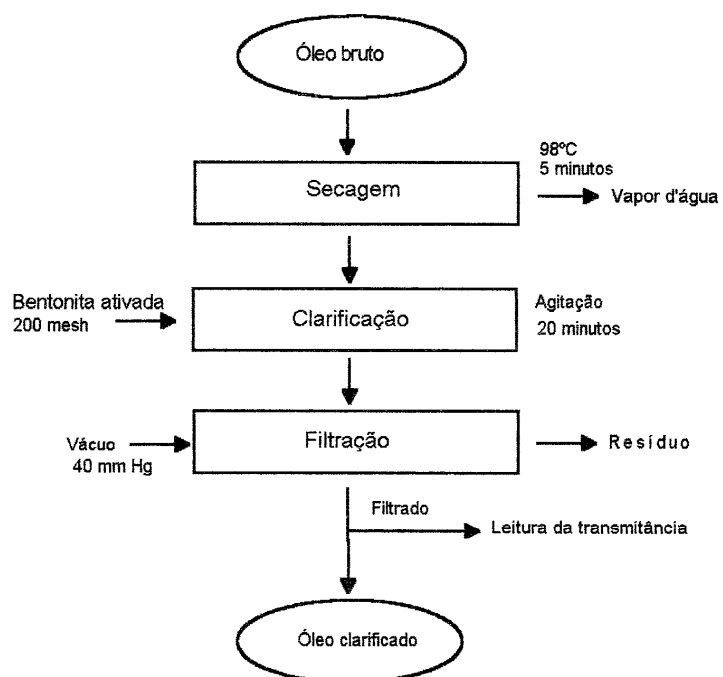



FIGURA 3.8 - Fluxograma do processo de clarificação.

TABELA 3.1 - Composição mineralógica da bentonita pesquisada.

Mineral	Composiçaão percentual
Montmorillonita	85-90%
Quartzo	05-08%
Caulinita	02-10%

TABELA 3.2 - Composição quimica da bentonita pesquisada.

Composto	composição percentual
SiO_2	48,99
Fe_2O_3	8,45
Al_2O_3	22,17
TiO_2	0,87
CaO	1,89
MgO	3,45
Na_2O	0,10
K_2O	0,30
P_2O_5	0,02
H_2O	13,70
Outros	0,06

CAPÍTULO IV
RESULTADO E DISCUSSÃO

Neste capítulo discutem-se a teoria desenvolvida e os resultados obtidos.

4.1 - Dosagem de clarificação e massa de clarificação

No reator, a massa reacional, m_{reator}, é dada por,

$$m_{reator} = m_{bent} + m_{óleo} \tag{4.1}$$

Dividindo (4.1) por $V_{óleo}$, volume de óleo introduzido no reator, vem,

$$m_{reator}/V_{óleo} = m_{bent}/V_{óleo} + m_{óleo}/V_{óleo} \tag{4.2}$$

ou ainda,

$$m_{reator}/V_{óleo} = m_{bent}/V_{óleo} + \rho_{óleo} \tag{4.3}$$

Define-se, neste trabalho, dosagem de clarificação d por,

$$d = m_{bent}/m_{reator} \tag{4.4}$$

ou ainda,

$$1 - d = m_{óleo}/m_{reator} \tag{4.5}$$

Isolando a massa reacional m_{reator} da Eq.(4.5), vem,

$$m_{reator} = m_{óleo}/(1-d) \tag{4.6}$$

Substituindo (4.6) em (4.3) e, após um breve rearranjo, encontra-se que

$$m_{bent}/m_{óleo} = d/(1-d) \tag{4.7}$$

O termo $d/(1-d)$ é, originalmente neste trabalho, denominado massa de clarificação, D, de modo que,

$$D = d/(1-d) \tag{4.8}$$

A massa de clarificação, apesar do nome, não tem unidade de massa, sendo adimensional.

4.2 - Equação de Freundlich em termos de dosagem de clarificação

A equação de Freundlich, aplicada ao processo de clarificação, vem a ser,

$$x^0/m_{bent} = k^0 C^n \tag{4.9}$$

onde,

x^0=massa de pigmentos adsorvidos
m_{bent}=massa de adsorventes
k^0 *e* n=constantes dependentes da natureza do sistema e da temperatura.
C=concentração de pigmentos, no equilíbrio.

Substituindo, em (4.9), x^0 por $x_0 - x$, vem,

$$(x_0 - x)/m_{bent} = k^0 . C^n \tag{4.10}$$

sendo,

x_0=massa de pigmentos dissolvidos no óleo antes da clarificação
x= massa de pigmentos dissolvidos no óleo depois da clarificação

Dividindo ambos os membros de (4.10) por x_0, tem-se que,

$$\frac{(x_0 - x)}{x_0}/m_{bent} = \frac{k^0 C^n}{x_0} \tag{4.11}$$

Multiplicando e dividindo o termo $(x_0 - x)/x_0$ de (4.11) pelo inverso do volume inicial do sistema, admitindo isocoricidade referencialmente ao óleo, tem-se que,

$$\frac{(C_0 - C)/C_0}{m_{bent}} = \frac{k^0 C^n}{x_0} \tag{4.12}$$

Isolando m de (4.8) e substituindo em (4.12),

$$\frac{(C_0 - C)/C_0}{d/(1-d)} = \frac{m_{óleo} k^0 C^n}{x_0} \tag{4.13}$$

ou ainda,

$$\frac{(C_0 - C)/C_0}{d/(1-d)} = \frac{\rho_{óleo} V_{óleo} k^0 C^n}{x_0} \tag{4.14}$$

Multiplicando e dividindo o seguno membro da Eq.(4.14) por C_0^n, resulta,

$$\frac{(C_0 - C)/C_0}{d/(1-d)} = \frac{\rho_{óleo} k^0 C_0^n}{C_0} (C/C_0)^n \tag{4.15}$$

O termo $k^0 \rho_{óleo} C_0^{n-1}$ é constante, já que os ensaios foram realizados com com o mesmo tipo de óleo. Fazendo,

$$k = k^0 \rho_{óleo} C_0^{n-1} \tag{4.16}$$

a Eq.(4.16) fica na forma,

$$\frac{(C_0 - C)}{C_0} / (d/(1-d)) = k(C/C_0)^n \tag{4.17}$$

A Eq.(4.17) vem a ser a equação de Freundlich modificada. Pode ainda ser escrita em termos de concentração relativa C/C_0 e de massa de clarificação D. Assim,

$$\frac{(C_0 - C)}{C_0} / D = k(C/C_0)^n \tag{4.18}$$

Observa-se, na Eq.(4.18), que a constante k é diferente da constante inicial da equação de Freundlich, k^0, estando as duas relacionadas segundo a Eq.(4.16). Além do mais, observa-se que k é adimensional, ao passo que k^0 não o é, pois esta constante tem dimensão igual ao da concentração inversa elevada a n, sendo, portanto, dimensional!

4.3 - Primeira Equação de Rivaldo para Clarificação de Óleos Vegetais

Isolando a concentração da substância absorvente da radiação, a Lei de Lambert-Beer fica na forma,

$$C = \frac{Ln(1/T)}{\tilde{k}\, l} \qquad (4.19)$$

Dividindo ambos os membros de (4.19) por C_0, concentração de pigmentos contidos inicialmente no óleo, eliminam-se a constante $\tilde{k}$ e o comprimento da cubeta utilizada na leitura da transmitância l. Portanto,

$$C/C_0 = Ln(1/T)/Ln(1/T_0) \qquad (4.20)$$

Analogamente,

$$\frac{C_0 - C}{C_0} = Ln(T/T_0)/Ln(1/T_0) \qquad (4.21)$$

Ou ainda,

$$\frac{C_0 - C}{C_0} = 1 - C/C_0 \qquad (4.22)$$

Substituindo as Equações (4.20) e (4.21) em (4.18), resulta,

$$\frac{Ln(T/T_0)/Ln(1/T_0)}{D} = k\left[\frac{Ln(1/T)}{Ln(1/T_0)}\right]^n \qquad (4.23)$$

que vem a ser a fusão da Lei de Lambert-Beer com a equação de Freundlich, levando-se em conta o conceito de massa de clarificação.

A Eq.(4.23), deduzida matematicamente neste trabalho, a partir da equação de Freundlich e da lei de Lambert-Beer, chama-se Primeira Equação de Rivaldo para Clarificação de Óleos Vegetais ou RFEBVO (de "Rivaldo´s First Equation for Bleaching of Vegetable Oils"), na forma exponencial. Esta equação é totalmente adimensional, pois T, T_0, D, k e n são adimensionais, e representa a curva da isoterma de adsorção, expressa em termos destes novos parâmetros. A Eq.(4.9) tem concavidade voltada para cima, ao passo que a RFEBVO tem concavidade voltada para baixo!

O primeiro membro da Eq.(4.23) é a eficiência da clarificação, feita com a massa de clarificação D. Sendo assim, define-se eficiência do processo de clarificação como sendo a quantidade de pigmentos adsorvidos por unidade de massa de clarificação. Teoricamente, tem-se uma massa de clarificação unitária quando o reator de clarificação é carregado com 50% de bentonita e 50% de óleo.

$$Ln(\frac{Ln(T/T_0)/Ln(1/T_0)}{D}) = nLn(\frac{Ln(1/T)}{Ln(1/T_0)}) + Ln(k) \quad (4.24)$$

A equação acima, forma linearizada da RFEBVO, Eq.(4.23), é útil para se comparar diferentes clarificações, tendo-se as constantes k e n, como será visto no próximo tópico deste trabalho.

O conceito de massa de clarificação, originalmente introduzido na Tecnologia de Óleos a partir deste trabalho, servirá para se desenvolver a Segunda Equação de Rivaldo para Clarificação de Óleos Vegetais.

4.4 - Comparação da eficiência de diferentes processos de clarificação

A equação (4.24) pode ser escrita na forma

$$Y = n.X + K \quad (4.25)$$

onde,

$$Y = Ln((\frac{Ln(T/T)/Ln(1/T_0)}{Ln(1/T_0)})/D) \quad (4.26)$$

$$X = Ln(Ln(1/T)/Ln(1/T_0)) \quad (4.27)$$

$$K = Lnk \quad (4.28)$$

Observe-se que o ontilog do primeiro termo da Eq.(4.25) resulta a eficiência da clarificação. O termo Y será dito eficiência linear da clarificação. Como comparar a eficiêcia da clarificação, dada pelo antilog de Y, de um dado sistema óleo-bentonita com outro sistema, onde o adsorvente é diferente? Obtendo-se os coeficientes das isotermas, fixa-se o logaritmo da concentração de equilíbrio, X, e verifica-se em qual dos casos Y é maior. Seja, para efeito de dedução, a eficiência linear da clarificação 1 maior que o da clarificação 2. Então,

$$Y_1 \rangle Y_2 \quad (4.29)$$

Sendo X o mesmo para ambos os casos em comparação, vem,

$$(Y_1 - K_1)/n_1 = (Y_2 - K_2)/n_2 \quad (4.30)$$

Assim,

$$Y_1 = n_1.(Y_2 - K_2)/n_2 + K_1 \quad (4.31)$$

Substituindo-se (4.31) em (4.29), vem,

$$n_1.(Y_2 - K_2)/n_2 + K_1 \rangle Y_2 \quad (4.32)$$

Após um rearranjo de (4.32), vem que,

$$Y_2 \rangle\ (K_2 n_1 - K_1 n_2)/(n_1 - n_2) \qquad (4.33)$$

Ora, conforme suposição inicial feita em (4.30),

$$Y_1 \rangle\ (K_2 n_1 - K_1 n_2)/(n_1 - n_2) \qquad (4.34)$$

Neste caso, para se comparar as eficiências de duas clarificações é necessário, portanto, que as eficiências lineares, tomadas duas a duas, sejam maiores que o segundo membro de (4.34), termo, originalmente neste trabalho, denominado eficiência linear de referência,Y_0.

Define-se, também, eficiência relativa o termo Y_r, dado por,

$$Y_r = (Y_1 - Y_0)/(Y_2 - Y_0) \qquad (4.35)$$

sendo, como já dito, a eficiência linear de referência dada por

$$Y_0 = (K_2 n_1 - K_1 n_2)/(n_1 - n_2). \qquad (4.36)$$

As Equações (4.35) e (4.36) foram idealizadas para se comparar eficiêcias ou poder de adsorção de clarificações diferentes, exempli gratia, de uma argila bentonítica natural com sua correspondente ativada, mantendo-se as demais condições constantes. Neste caso, a eficiência relativa poderia ser interpretada como eficiência do processo de ativação com respeito à clarificação. Já a eficiência exponencial ou a eficiência linear dizem respeito ao processo de clarificação em si, relativamente a uma dada concentração de equilíbrio.

4.5 - Significado da eficiência linear de referência Y_0

Sejam duas clarificações de isotermas de adsorção, na forma (4.26), dadas por,

$$Y_1 = n_1 X + K_1 \qquad (4.37a)$$

$$Y_2 = n_2 X + K_2 \qquad (4.37b)$$

Agora, supondo que estas clarificações tenham a mesma eficiência e, após um rearranjo das equações anteriores, chega-se a seguinte expressão,

$$X = (K_2 - K_1)/(n_1 - n_2) \qquad (4.38)$$

que vem a ser a concentração de equilíbrio, na forma da equação (4.27), para mesma eficiência. Substituindo este valor na Eq. (4.37a) (ou Eq.(4.37b), resulta,

$$Y_1 = Y_2 = (K_2 n_1 - K_1 n_2)/(n_1 - n_2) \qquad (4.39)$$

Comparando (4.39) com (4.36), observa-se que a eficiência linear de referência é a eficiência do ponto de intersecção entre as isotermas de

adsorção. Este ponto, chamado, neste trabalho, de ponto de referência, (X_0, Y_0), sendo a abscissa, a concentração de eficiência linear de referência dada por (4.38), trocanado-se apenas X por X_0. A ordenada Y_0, eficiência linear de referência, é definida por (4.36).

4.6 - Significado da eficiência relativa Y_r

Conforme exposto anteriormente, na equação (4.35), a eficiência relativa define-se como a razão entre as diferenças entre as eficiências de dois adsorventes, tomadas relativamente a mesma concentração de equilíbrio, e a eficiência linear de referência.Duas isotemas de adsorção se interceptam exatamente no ponto de referência, de modo que formam ângulos característicos com a linha de referência, definida pela reta horizontal que passa pelo ponto de referência. Sejam θ_1 e θ_2 estes ângulos, correspondentes às isotermas 1 e 2, respectivamente.Tem-se, portanto,

$$\tan\theta_1 = (Y_1 - Y_0)/X_0 \qquad (4.40a)$$

$$\tan\theta_2 = (Y_2 - Y_0)/X_0 \qquad (4.40b)$$

Dividindo-se (4.40a) por (4.40b), resulta,

$$\tan\theta_1/\tan\theta_2 = (Y_1 - Y_0)/(Y_2 - Y_0) \qquad (4.41)$$

Comparando (4.42) com (4.36), conclui-se que a eficiência relativa é igual à razão entre as declividades das isotermas de adssorção, relativamente à linha de referênica,isto é,

$$Yr = n_1/n_2 \qquad (4.42)$$

onde,

$$n_1 = \tan\theta_1 \qquad (4.43a)$$

$$n_2 = \tan\theta_2 \qquad (4.43b)$$

Na comparação de duas ou mais isotermas,numa dada concentração de equilíbrio, a melhor é a de maior eficiência, pois adsorve maior quantidade de pigmentos, por unidade de massa de adsorvente, conforme a equação de Freundlich.Graficamente, a comparação não apresenta maiores dificuldades, quando se tem poucas isotemas para se comparar. O problema pode se complicar quando se compara mais de duas isotermas, com declividades próximas, ou um número grande de isotermas. Com as equações analíticas, ou com os coeficientes, destas isotermas,emprega-se os conceitos desenvolvidos para solucionar este problema. O algoritmo descrito abaixo, compara um conjunto de isotermas.

Seja p o número de isotermas em comparação, de coeficientes n_i e K_i, com i=1,2,3,..., e X_p a concentração de equilíbrio, na qual se quer comparar a

para solucionar este problema. O algoritmo descrito abaixo, compara um conjunto de isotermas.

Seja p o número de isotermas em comparação, de coeficientes n_i e K_i, com i=1,2,3,..., e X_p a concentração de equilíbrio, na qual se quer comparar a eficiência destas isotermas. Tomam-se o par de isotermas, de índices i e i+1. Determina-se a concentração de referência X_i, conforme (4.38).Tem-se as seguintes possibilidades,

a)para $X_p \rangle X_i$:

a.1)Se $n_i \rangle n_{i+1}$, a isotema i é a mais eficiente, isto é,$Y_i \rangle Y_{i+1}$.

a.2)Caso contrário, a isoterma i+1 é a mais eficiente, isto é, $Y_{i+1} \rangle Y_i$.

b)para $X_p \langle X_i$:

b.1)Se $n_i \rangle n_{i+1}$, a isoterma i+1 é a mais eficiente,i.é,$Y_{i+1} \rangle Y_i$.

b.2)Caso contrário, a isoterma i é a mais eficiente, i.é, $Y_i \rangle Y_{i+1}$.

Repete-se o procedimento acima para as demais isotermas, num total de p-1 vezes.

No APÊNDICE D, ilustra-se uma das aplicações do algoritmo acima.

4.7 - Cálculos de ativação da bentonita

Para se carregar o reator de ativação, o procedimento de cálculo abaixo descrito foi implementado.

4.7.1 - Massa do ácido

Seja a densidade da mistura reacional dada por

$$\rho = x\rho_x + y\rho_y + z\rho_z \quad (4.44)$$

No sistema reacional, a bentonita encontra-se dispersa , de modo que o produto $y\rho_y$ é desprezível relativamente à soma dos outros dois termos restantes. Assim,

$$\rho = x\rho_x + 1 - x - y \quad (4.45)$$

pois $\rho_z \cong 1$,nas condições experimentais do sistema.

Por outro lado, supondo-se que a densidade ρ_x do ácido ativante seja igual à da solução ácida, tem-se que,

$$\rho_{xs} = \tau\rho_x + (1 - \tau) \quad (4.46)$$

$$\rho_x = 1 + (\rho_{xs} - 1)/\tau \quad (4.47)$$

Substituindo (4.47) em (4.45), tem-se que

$$\rho = x[1 + (\rho_{xs} - 1)/\tau] + 1 - x - y \quad (4.48)$$

$$\rho = [(\rho_{xs} - 1)/\tau]x + (1 - y) \quad (4.49)$$

A massa do ácido M_x vem a ser

$$M_x = x\rho V \quad (4.50)$$

Substituindo (4.49) em (4.50), tem-se que

$$M_x = xV\{[(\rho_{xs} - 1)/\tau]x + (1 - y)\} \quad (4.51)$$

O termo M_x da Eq.(4.51) é a massa do ácido que deve está pesente no reator.

4.7.2 - Massa de bentonita base seca

$$M_y = y\rho V \quad (4.52)$$

Substituindo (4.49) em (4.52), tem-se,

$$M_y = yV\{[(\rho_{xs} - 1)/\tau]x + (1 - y)\} \quad (4.53)$$

4.7.3 - Massa de água

$$M_z = zM = (1 - x - y)\rho V \quad (4.54)$$

Substituindo (4.49) em (4.54), tem-se que,

$$M_z = (1 - x - y)V\{[(\rho_{xs} - 1)/\tau]x + (1 - y)\} \quad (4.55)$$

4.7.4 - Massa do sistema reacional

$$M = M_x + M_y + M_z \quad (4.56)$$

Substituindo (4.51), (4.53) e (4.55) em (4.56), tem-se,

$$M = \{[(\rho_{xs} - 1)/\tau]x + (1 - y)\}V \quad (4.57)$$

4.7.5 - Massa da bentonita base úmida

$$M_{YP} = M_Y/(1 - \mu) \quad (4.58)$$

4.7.6 - Massa de água adicionada

A massa total de água presente no sistema é proveniente de três fontes, a saber: água adicionada; água de umidade e a água da solução ácida. Portanto,

$$M_z = M_{H_2O} + \mu M_{yp} + M_{zs} \quad (4.59)$$

Isolando M_{H_2O} da equação acima, vem que,

$$M_{H_2O} = M_z - \mu M_{yp} - [(1 - \tau)/\tau]M_x \quad (4.60)$$

4.7.7 - Volume da solução ácida

O título da solução do ácido mineral ativante vem a ser,

$$\tau = M_x / M_s \qquad (4.61)$$

Assim, tem-se,

$$M_x / \tau = \rho_{xs} V_{xs} \qquad (4.62)$$

Portanto,

$$V_{xs} = M_x / (\rho_{xs} \tau) \qquad (4.63)$$

4.7.8 - Tabela de dados

Dados de entrada

x	y	V	τ	ρ_{xs}	μ

Dados de saída

M_x	M_y	M_z	M	M_{yp}	M_{H_2O}	V_{xs}

Na ativação x/y da amostra de bentonita de umidade μ, num reator de volume V, utilizando-se ácido de título τ e densidade ρ_{xs}, toma-se um volume V_{H_2O} de água, adiciona-se ao reator a quantidade M_{yp} de bentonita e, em seguida, acrescenta-se à mistura o volume V_{xs} de ácido.

4.8 - Cáculos de clarificação do óleo

A densidade do sistema óleo-bentonita vem a ser,

$$\psi = \psi_{óleo}(1-d) + \psi_{bent}d \tag{4.64}$$

Pelo mesmo motivo explicado no capítulo anterior, o segundo termo do lado direito da equação acima tende a se anular, relativamente ao termo $\psi_{óleo}(1-d)$, de modo que,

$$\psi = M_{reator}/V_{reator} = \psi_{óleo}(1-d) \tag{4.65}$$

4.8.1 - Volume do óleo

$$M_{óleo} = (1-d)M_{reator} \tag{4.66}$$

$$V_{óleo} = (1-d)^2 V_{reator} \tag{4.67}$$

4.8.2 - Massa de bentonita base seca

$$M_{bent} = dM_{reator} \tag{4.68}$$

$$M_{bent} = d\psi_{óleo}(1-d)V_{reator} \tag{4.69}$$

$$M_{bent} = d(1-d)\psi_{óleo}V_{reator} \tag{4.70}$$

4.8.3 - Tabela de dados

Dados de Entrada/Saída

$\psi_{óleo}$	d	V_{reator}	M_{bent}	$V_{óleo}$

Para uma clarificação na dosagem d, toma-se o volume $V_{óleo}$ do óleo a ser clarificado e adicona-se-lhe uma quantidade M_{bent} do agente clarificante.

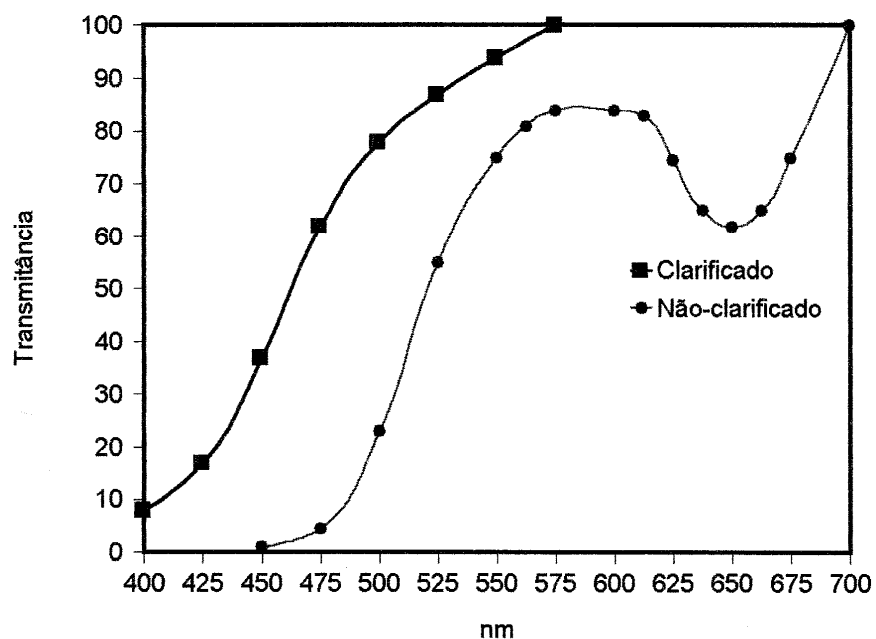



FIGURA 4.1 - Espectro de transmitância de óleo de algodão clarificado a 17°C. Observa-se que, no comprimento de onda de 475 nm, a transmitância do óleo clarificado é de 62% e que, em termos de transmitância, a qualidade do óleo foi melhorada em 57,5%.

TABELA 4.1 - Dados experimentais obtidos na clarificação a 17°C.

Comprimento de onda (em nm)	Transmitância (em %)
400	8
425	17
450	37
475	62
500	78
525	87
550	94
575	100

Dosagem de clarificação:6%.

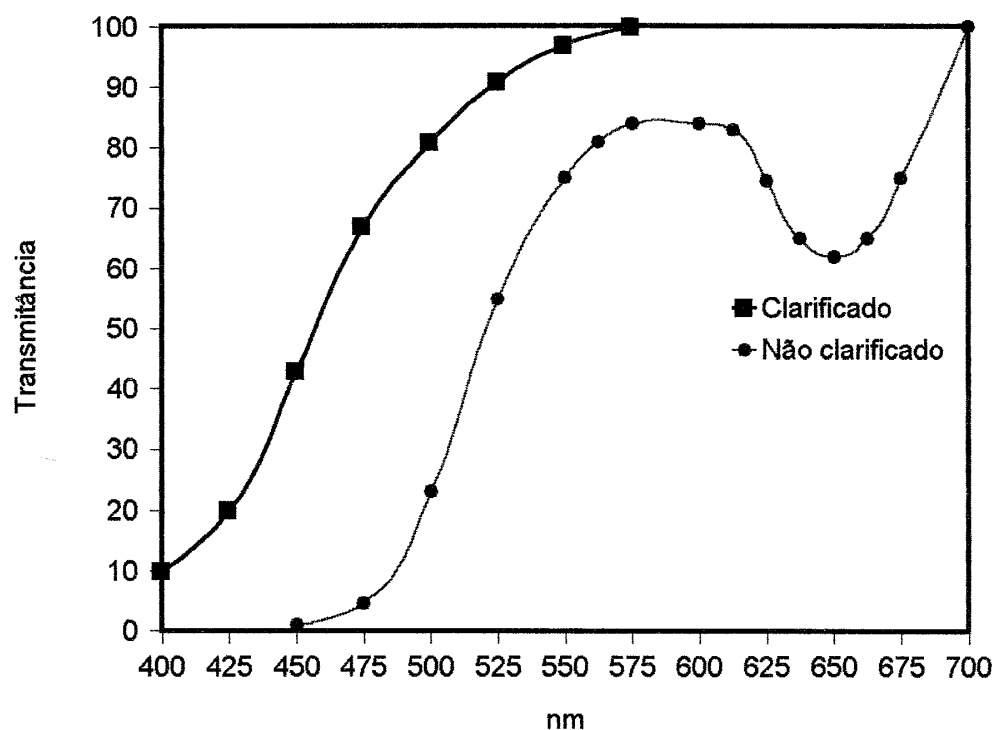



FIGURA 4.2 - Espectro de transmitânciia de óleo de algodão clarificado a 23°C. Observa-se que, no comprimento de onda de 475 nm, a transmitância do óleo clarificado é de 67% e que, em termos de transmitância, a qualidade do óleo foi melhorada em 62,5%.

TABELA 4.2 - Dados experimentais obtidos na clarificação a 23°C.

Comprimento de onda (em nm)	Transmitância (em %)
400	10
425	20
450	43
475	67
500	81
525	91
550	97
575	100

Dosagem de clarificação:6%.

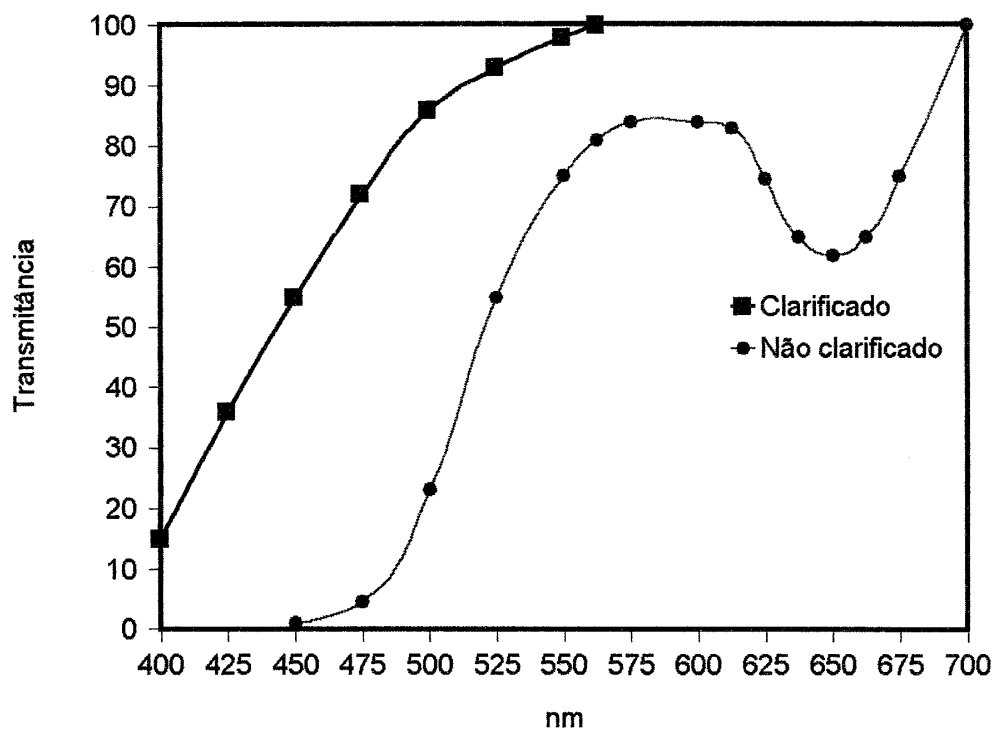



FIGURA 4.3 - Espectro de transmitânciia de óleo de algodão clarificado a 27°C. Observa-se que, no comprimento de onda de 475 nm, a transmitância do óleo clarificado é de 72% e que, em termos de transmitância, a qualidade do óleo foi melhorada em 67,5%.

TABELA 4.3 - Dados experimentais obtidos na clarificação a 27°C.

Comprimento de onda (em nm)	Transmitância (em %)
400	15
425	36
450	55
475	72
500	86
525	93
550	98
575	100

Dosagem de clarificação:6%.

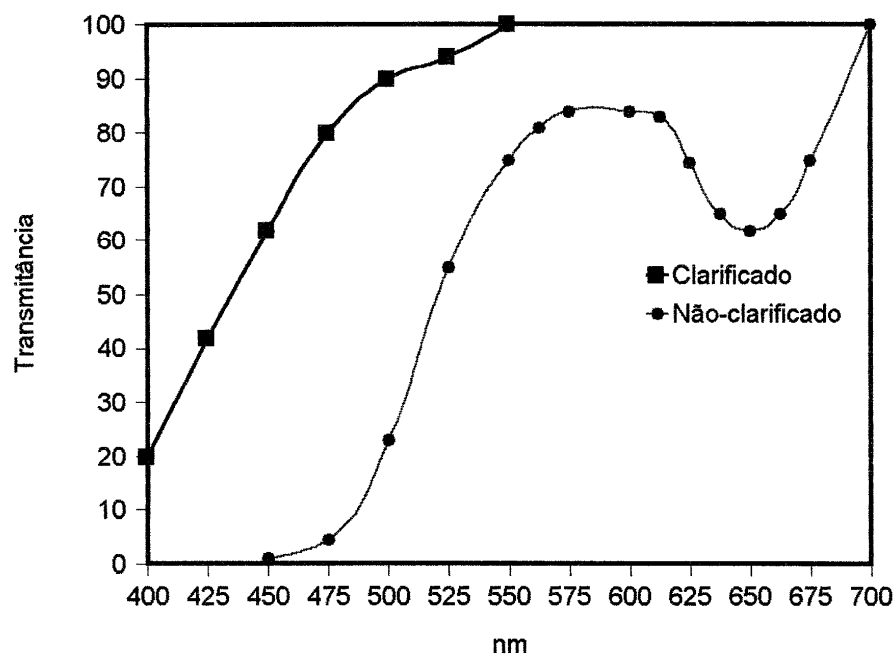



FIGURA 4.4 - Espectro de transmitancia de óleo de algodão clarificado a 37°C. Observa-se que, no comprimento de onda de 475 nm, a transmitância do óleo clarificado é de 80% e que, em termos de transmitância, a qualidade do mesmo foi melhorada em 75,5%.

TABELA 4.4 - Dados experimentais obtidos na clarificação a 37°C.

Comprimento de onda (em nm)	Transmitância (em %)
400	20
425	42
450	62
475	80
500	90
525	94
550	100

Dosagem de clarificação:6%.

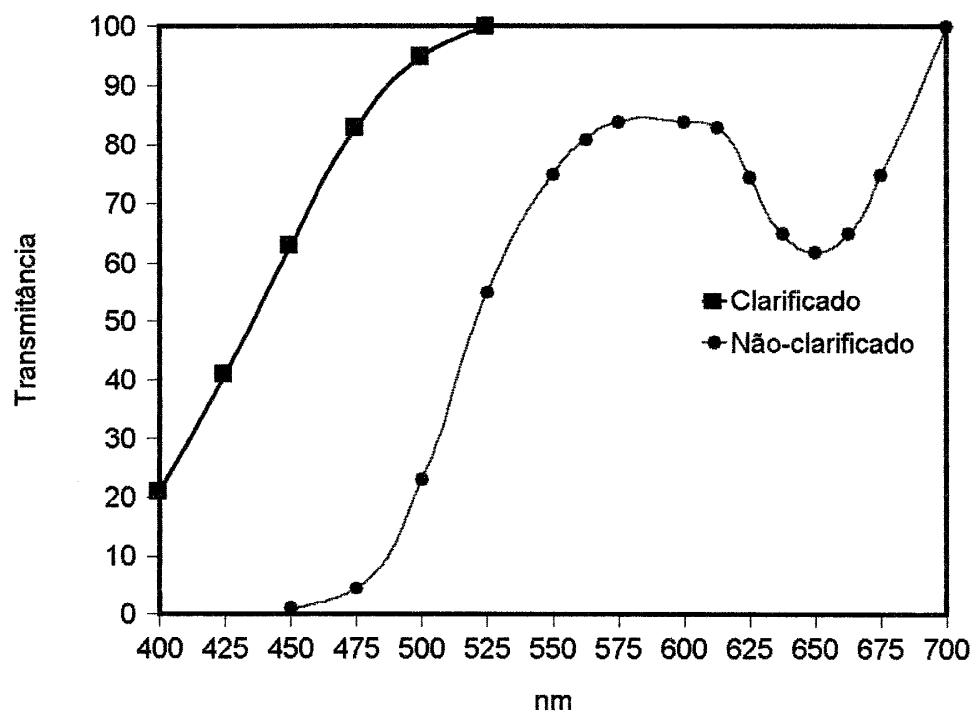



FIGURA 4.5 - Espectro de transmitância de óleo de algodão clarificado a 50°C. Observa-se que, no comprimento de onda de 475 nm, a transmitância do óleo clarificado é de 83% e que, em termos de transmitância, a qualidade do óleo foi melhorada em 78,5%.

TABELA 4.5 - Dados experimentais obtidos na clarificação a 50°C.

Comprimento de onda (em nm)	Transmitância (em %)
400	21
425	41
450	63
475	83
500	95
525	100

Dosagem de clarificação:6%.

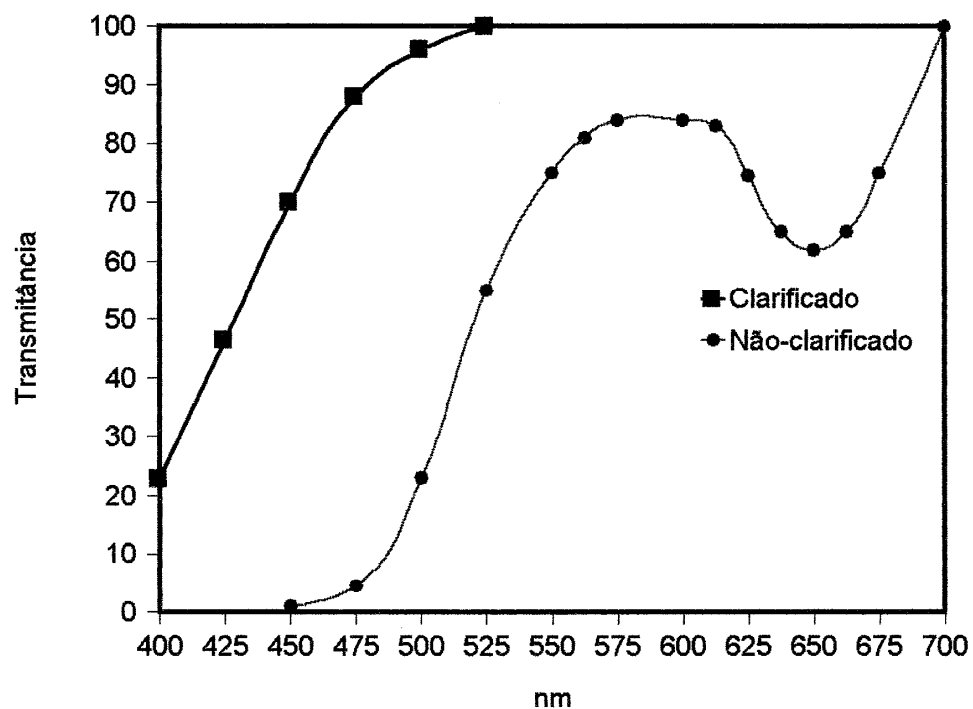



FIGURA 4.6 - Espectro de transmitância de óleo de algodão clarificado a 54°C. Observa-se que, no comprimento de onda de 475 nm, a transmitância do óleo clarificado é de 88% e que, em termos de transmitância, a qualidade do óleo foi melhorada em 83,5%.

TABELA 4.6 - Dados experimentais obtidos na clarificação a 54°C.

Comprimento de onda (em nm)	Transmitância (em %)
400	23
425	46.5
450	70
475	88
500	96
525	100

Dosagem de clarificação:6%.

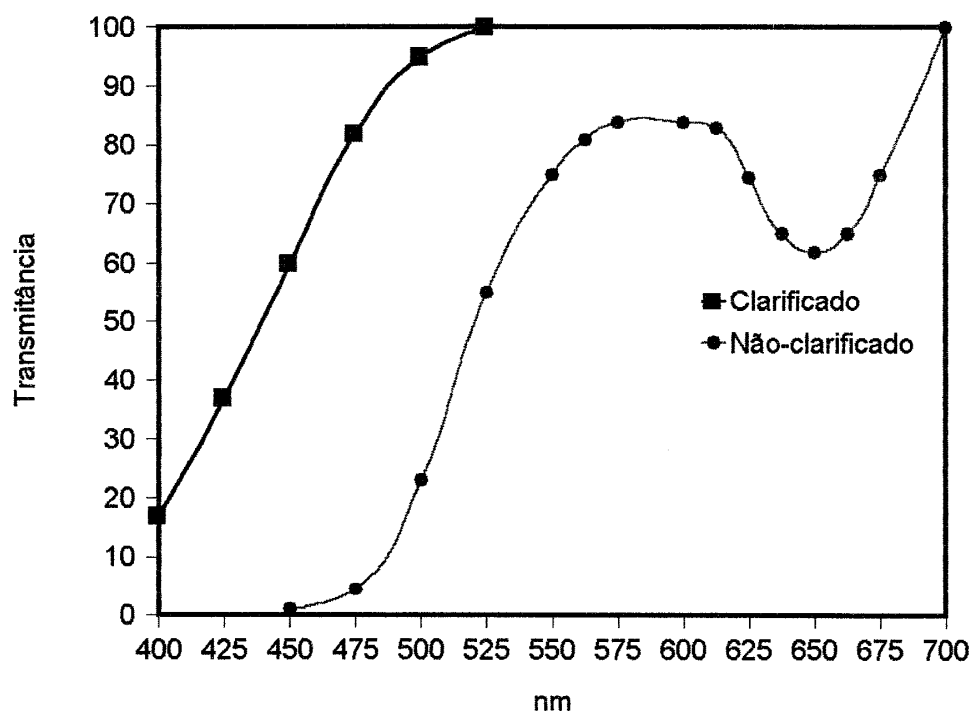



FIGURA 4.7 - Espectro de transmitância de óleo de algodão clarificado a 60°C. Observa-se que, no comprimento de onda de 475 nm, a transmitância do óleo clarificado é de 82% e que, em termos de transmitância, a qualidade do óleo foi melhorada em 77,5%.

TABELA 4.7 - Dados experimentais obtidos na clarificação a 60°C.

Comprimento de onda (em nm)	Transmitância (em %)
400	17
425	37
450	60
475	82
500	95
525	100
550	100

Dosagem de clarificação:6%.

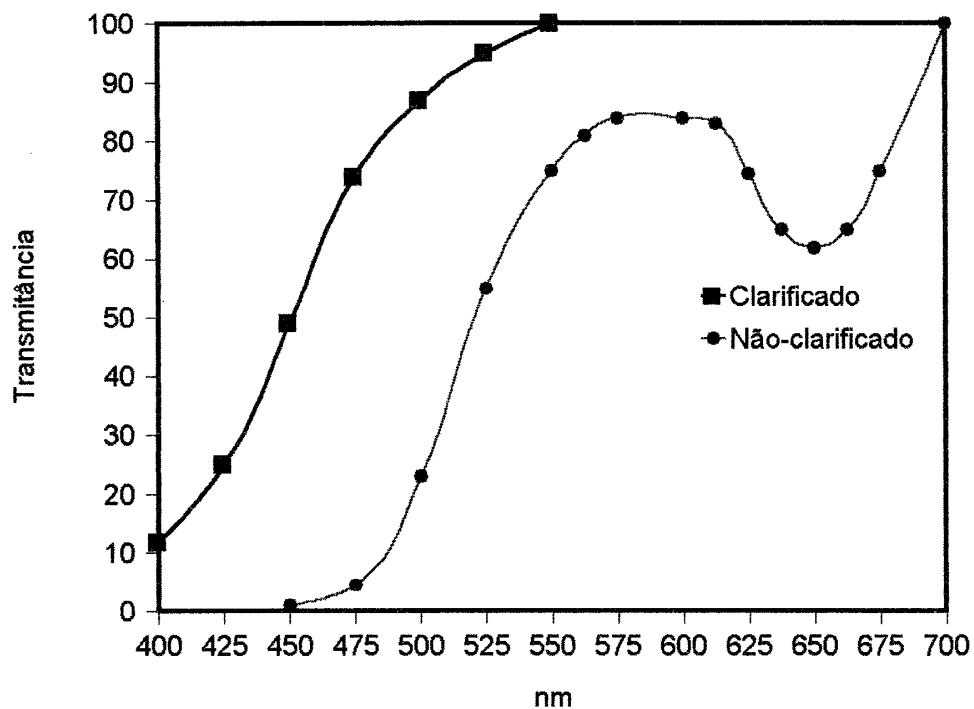



FIGURA 4.8 - Espectro de transmitância de óleo de algodão clarificado a 80ºC. Observa-se que, no comprimento de onda de 475 nm, a transmitância do óleo clarificado é de 74% e que, em termos de transmitância, a qualidade do óleo foi melhorada em 69,5%.

TABELA 4.8 - Dados experimentais obtidos na clarificação a 80ºC.

Comprimento de onda (em nm)	Transmitância (em %)
400	12
425	25
450	49
475	74
500	87
525	95
550	100

Dosagem de clarificação:6%.

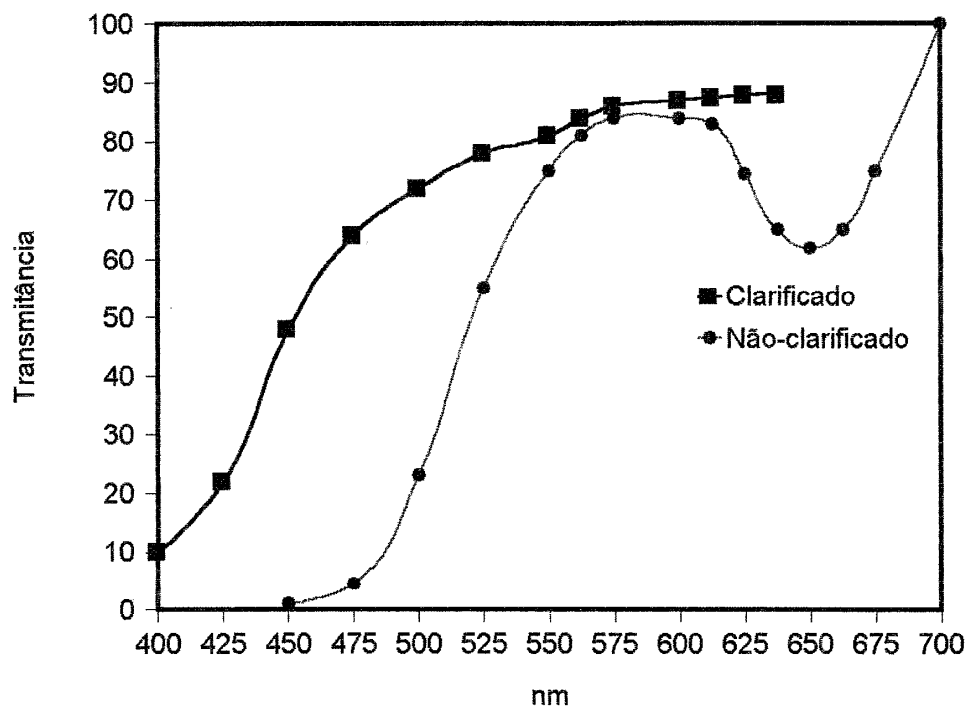



FIGURA 4.9 - Espectro de transmitância de óleo de algodão clarificado a 98ºC. Observa-se que, no comprimento de onda de 475 nm, a transmitância do óleo clarificado é de 63% e que, em termos de transmitância, a qualidade do óleo foi melhorada em 58,5%.

TABELA 4.9 - Dados experimentais obtidos na clarificação a 98ºC

Comprimento de onda (em nm)	Transmitância (em %)
400	10
425	22
450	48
475	64
500	72
525	78
550	81
562.5	84
575	86
600	87
625	88
637.5	88

Dosagem de clarificação:6%.

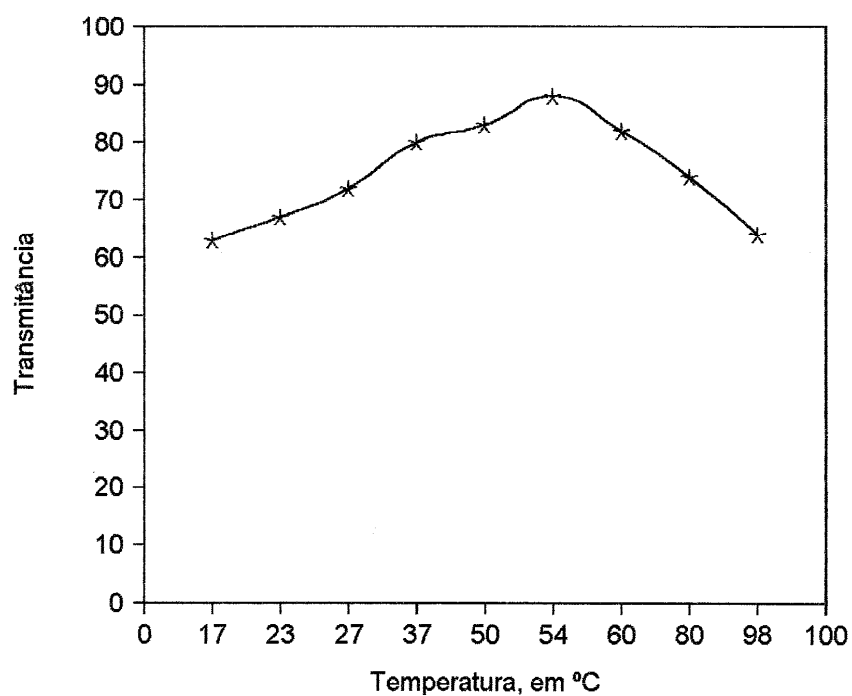



FIGURA 4.10 - Clarificações de óleo de algodão a diferentes temperaturas.

TABELA 4.10 - Dados de clarificações de óleo de algodão a diferentes temperaturas.

Temperatura, em ºC	Transmitância
17	63
23	67
27	72
37	80
50	83
54	88
60	82
80	74
98	64

Dosagem de clarificação: 6%.
Agente clarificante: bentonita ativada.
Comprimento de onda: 475 nm.

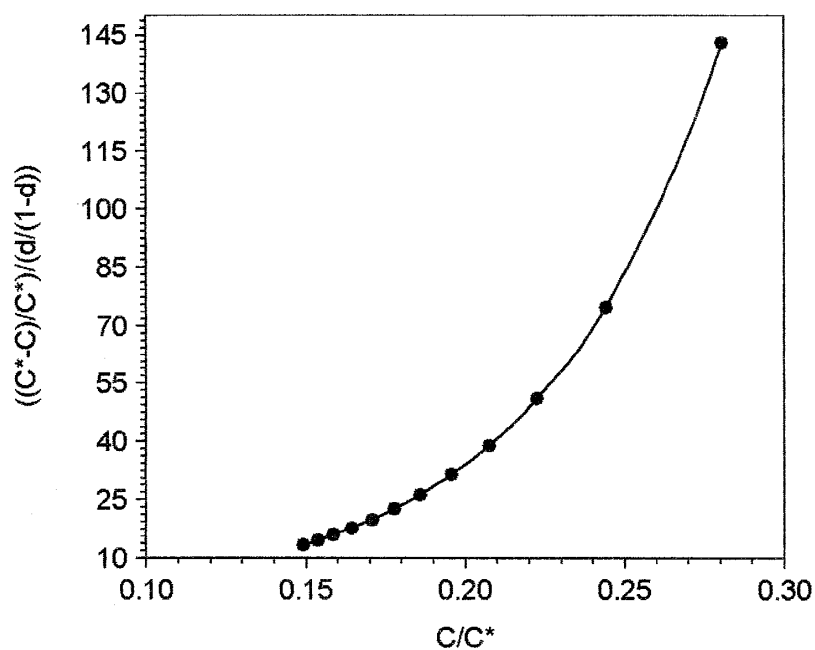



FIGURA 4. 11 - Isoterma de adsorção a 17°C. Sistema óleo de algodão-bentonita ativada. Eficiência de clarificação em função da concentração relativa no equilíbrio. Escala linear.
Coeficientes: k=13 500 e n=3,6757.

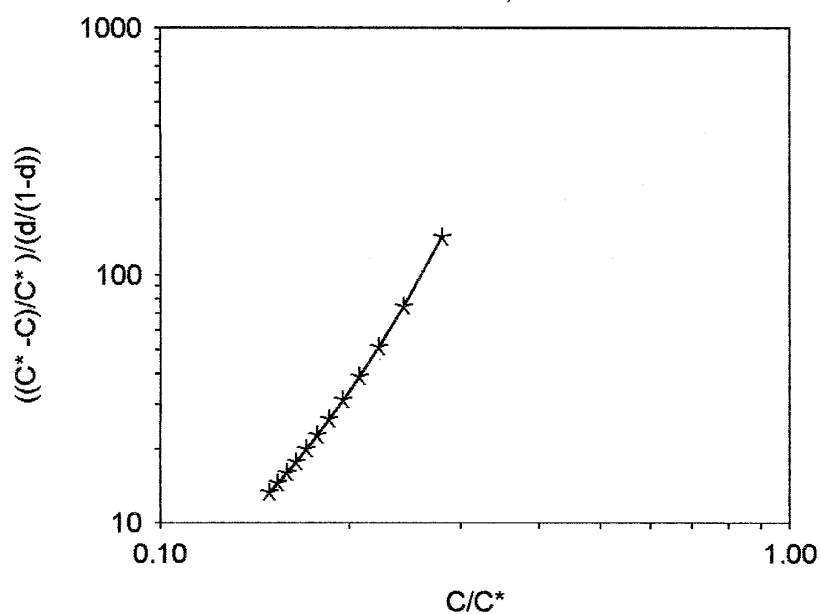



FIGURA 4.12 - Isoterma de adsorção a 17°C. Sistema óleo de algodão-bentonita ativada. Eficiência de clarificação em função da concentração relativa no equilíbrio. Escala logarítmica.
Coeficientes: K=9,5105 e n=3,6757.

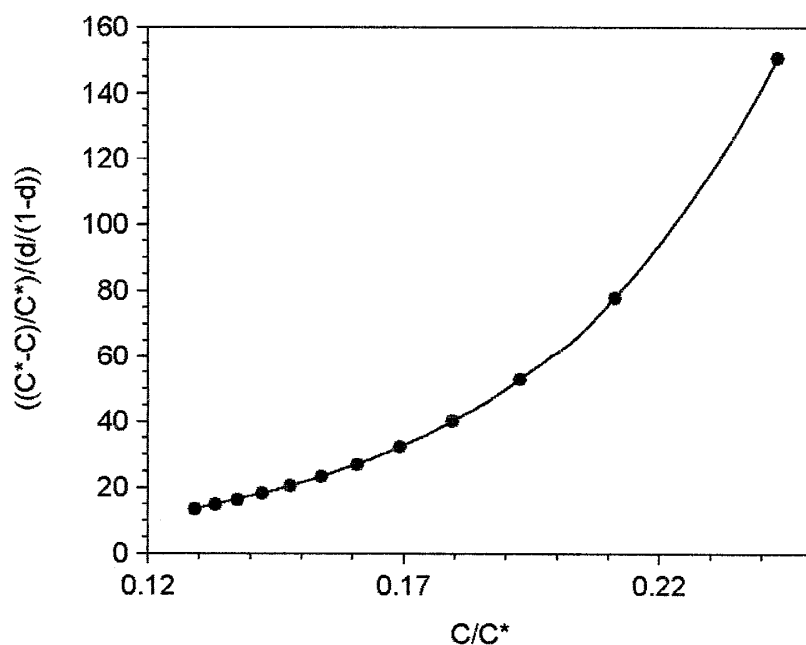



FIGURA 4.13 - Isoterma de adsorção a 23°C. Sistema óleo de algodão-bentonita ativada. Eficiência de clarificação em função da concentração relativa no equilíbrio. Escala linear.
Coeficientes: k=25 392 e n=3,7169.

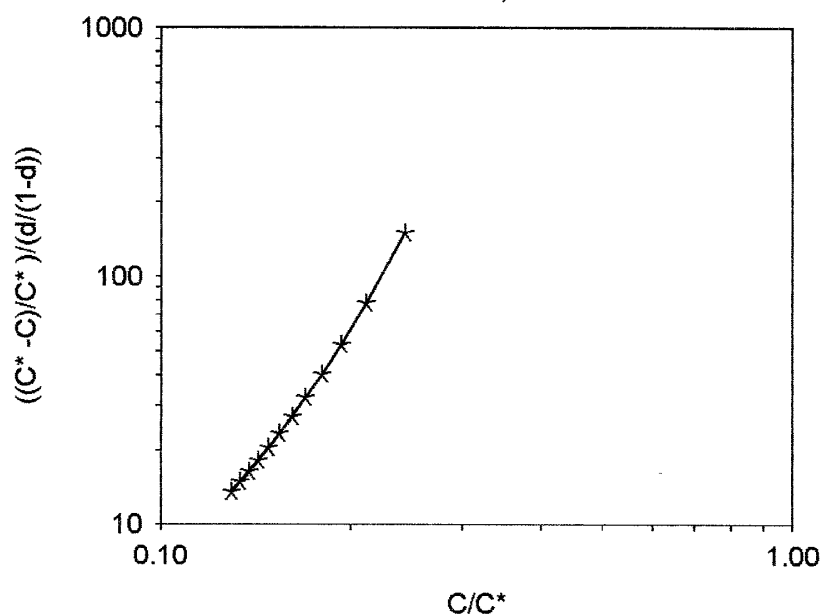



FIGURA 4.14 - Isoterma de adsorção a 23°C. Sistema óleo de algodão-bentonita ativada. Eficiência de clarificação em função da concentraçaoão relativa no equilíbrio. Escala logarítmica.
Coeficientes: K=10,1422 e n=3,7169.

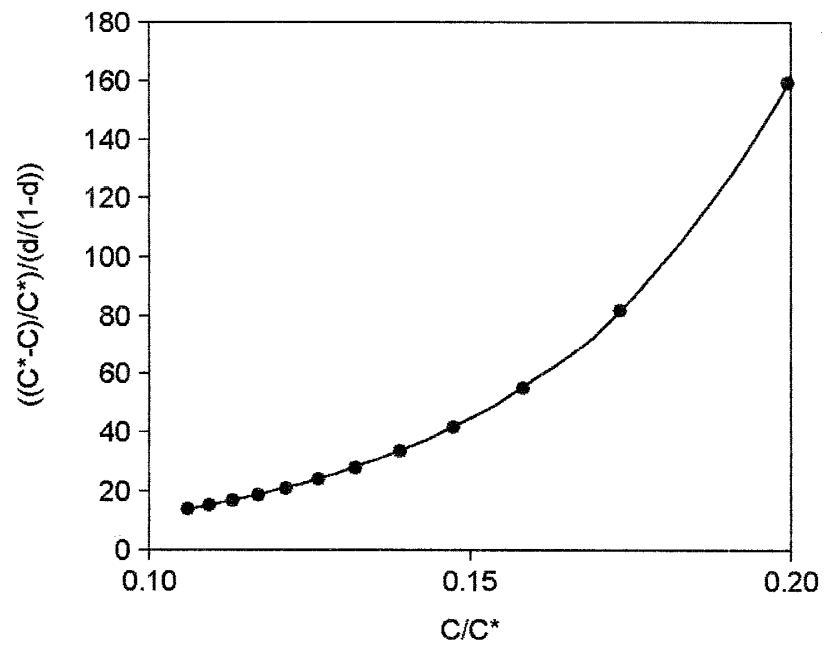



FIGURA 4.15 - Isoterma de adsorção a 27°C. Sistema óleo de algodão-bentonita ativada. Eficiência de clarificação em função da concentração relativa no equilíbrio. Escala linear.
Coeficientes: k=60 403 e n=3,7639.

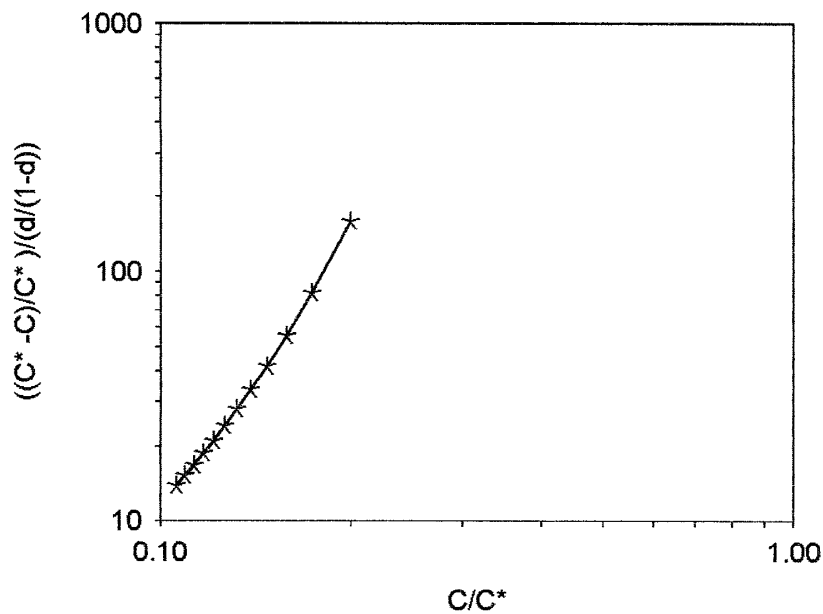



FIGURA 4.16 - Isoterma de adsorção a 27°C. Sistema óleo de algodão-bentonita ativada. Eficiência de clarificação em função da concentração relativa no equilíbrio. Escala logarítmica.
Coeficientes: K=11,0088 e n=3,7639.

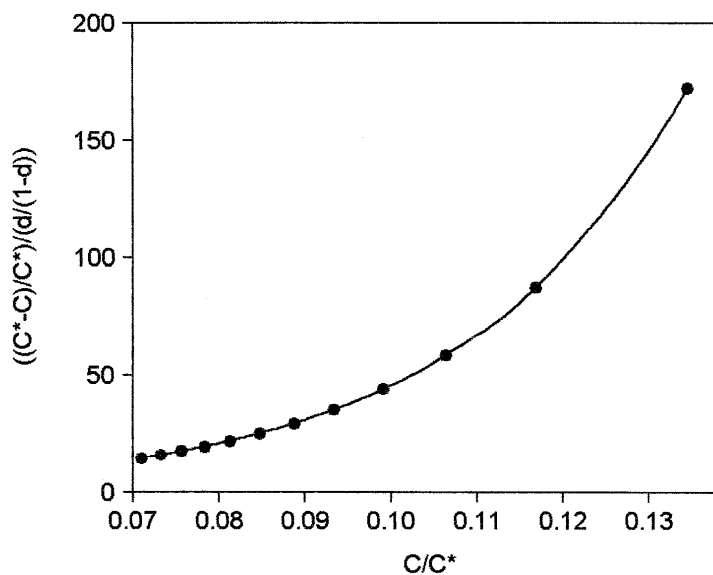



FIGURA 4.17 - Isoterma de adsorção a 37°C. Sistema óleo de algodão-bentonita ativada. Eficiência de clarificação em função da concentração relativa no equilíbrio. Escala linear.
Coeficientes: k=315 495 e n=3,8256.

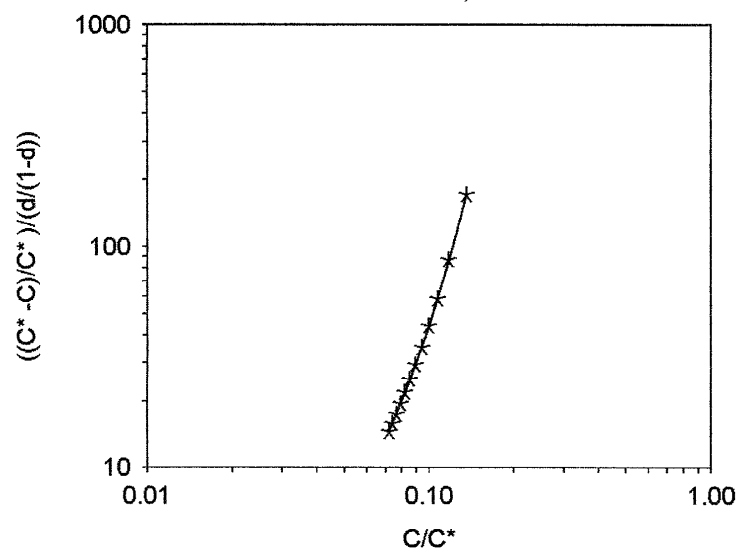



FIGURA 4.18 - Isoterma de adsorção a 37°C. Sistema óleo de algodão-bentonita ativada. Eficiência de clarificação em função da concentração relativa no equilíbrio. Escala logarítmica.
Coeficientes: K=12,6619 e n=3,8256.

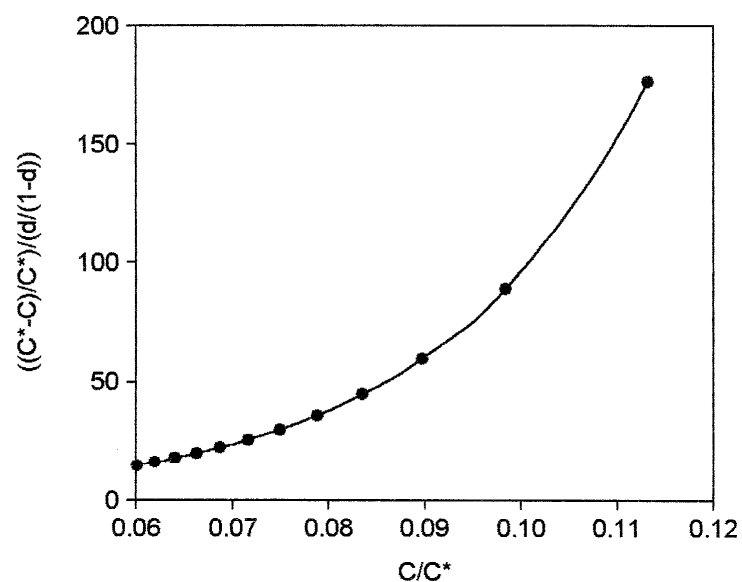



FIGURA 4.19 - Isoterma de adsorção a 50°C. Sistema óleo de algodão-bentonita ativada. Eficiência de clarificação em função da concentração relativa no equilíbrio. Escala linear.
Coeficientes: k=665 570 e n=3,8411.

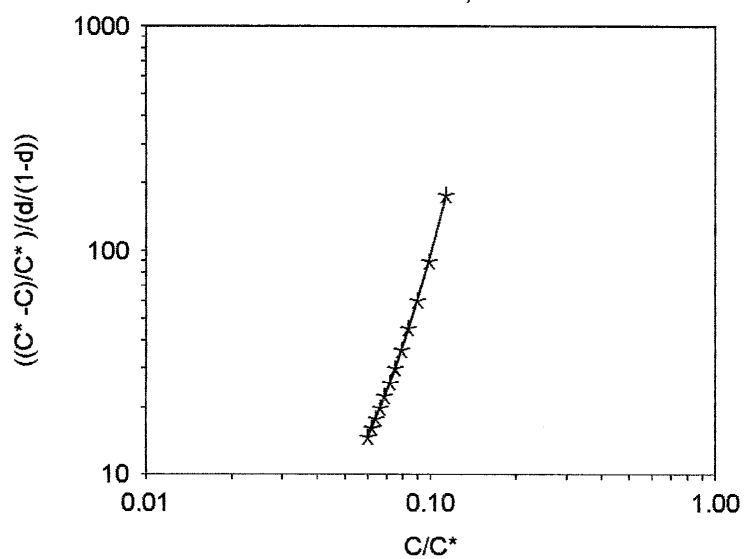



FIGURA 4.20 - Isoterma de adsorção a 50°C. Sistema óleo de algodão-bentonita ativada. Eficiência de clarificação em função da concentração relativa no equilíbrio. Escala logarítmica.
Coeficientes: K=13,4084 e n=3,8411.

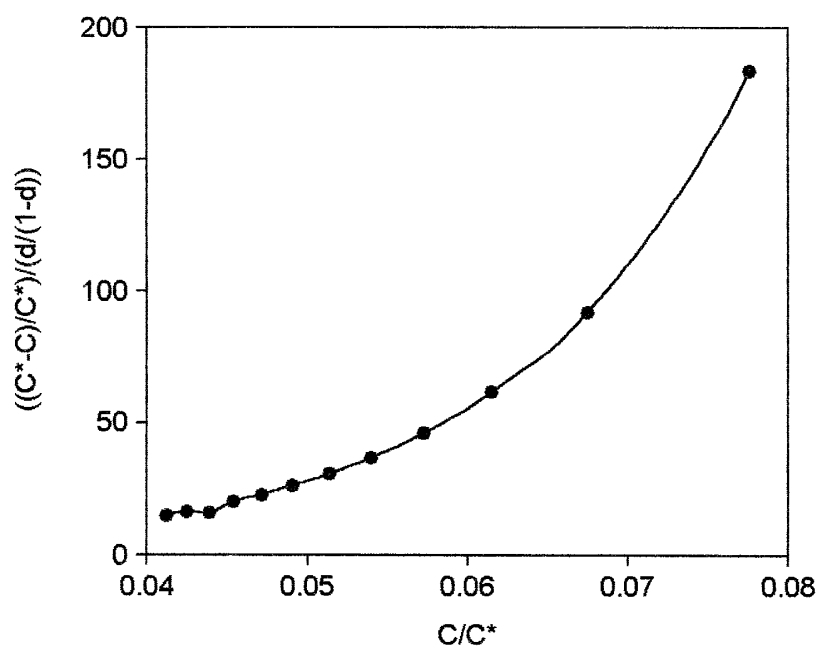



FIGURA 4.21 - Isoterma de adsorção a 54°C. Sistema óleo de algodão-bentonita ativada. Eficiência de clarificação em função da concentração relativa no equilíbrio. Escala linear.
Coeficientes: k=3 669 258 e n=3,9234.

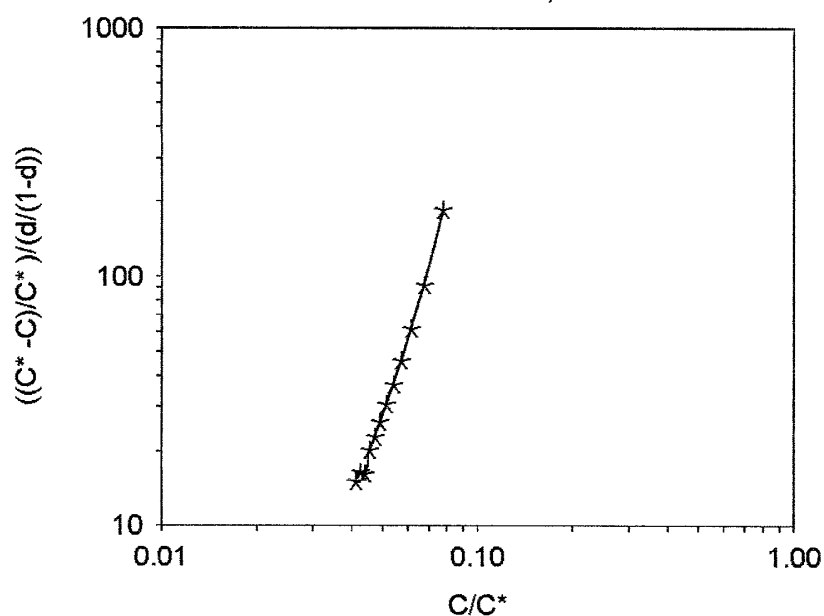



FIGURA 4.22 - Isoterma de adsorção a 54°C. Sistema óleo de algodão-bentonita ativada. Eficiência de clarificação em função da concentração relativa no equilíbrio. Escala logarítmica.
Coeficientes: K=15,1155 e n=3,9234.

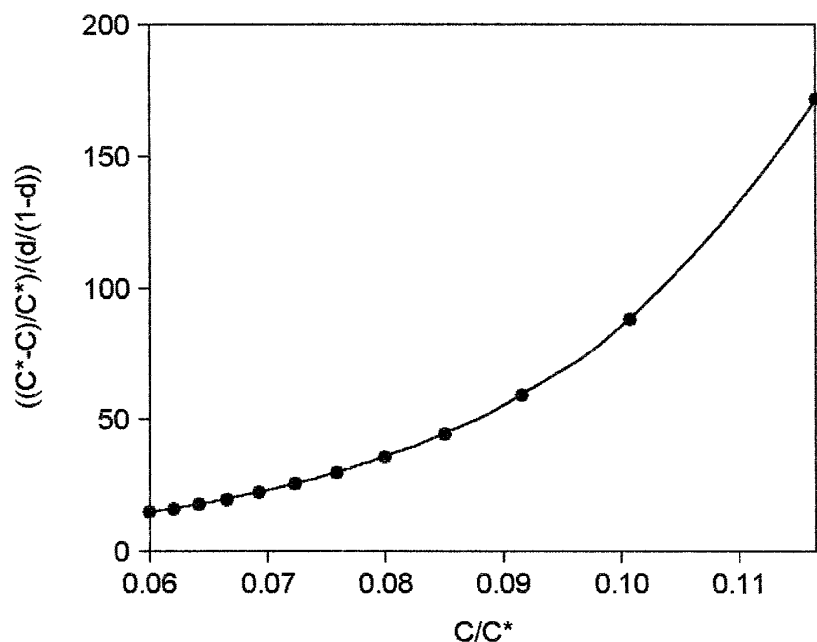



FIGURA 4.23 - Isoterma de adsorção a 60°C. Sistema óleo de algodão-bentonita ativada. Eficiência de clarificação em função da concentração relativa no equilíbrio. Escala linear.
Coeficientes: k=496 232 e n=3,8233.

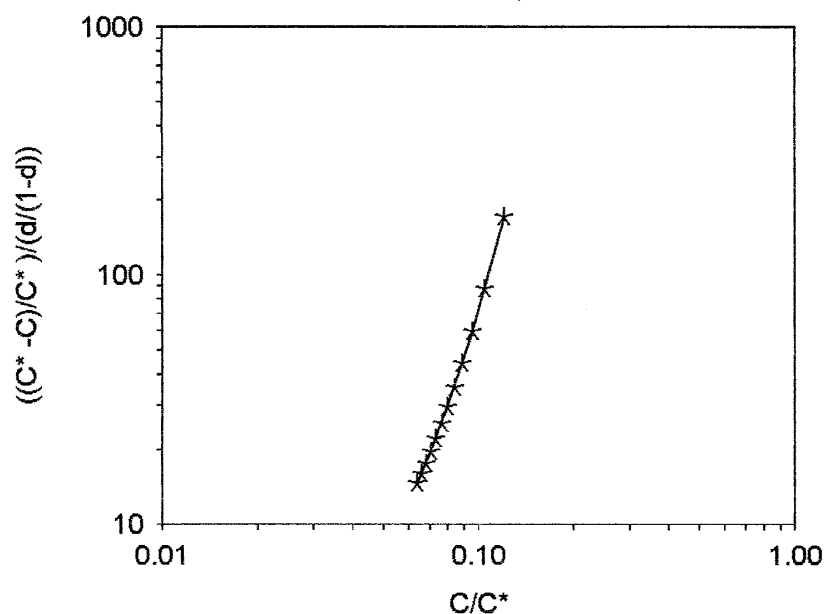



FIGURA 4.24 - Isoterma de adsorção a 60°C. Sistema óleo de algodão-bentonita ativada. Eficiência de clarificação em função da concentração relativa no equilíbrio. Escala logarítmica.
Coeficientes: K=13,1148 e n=3,8233.

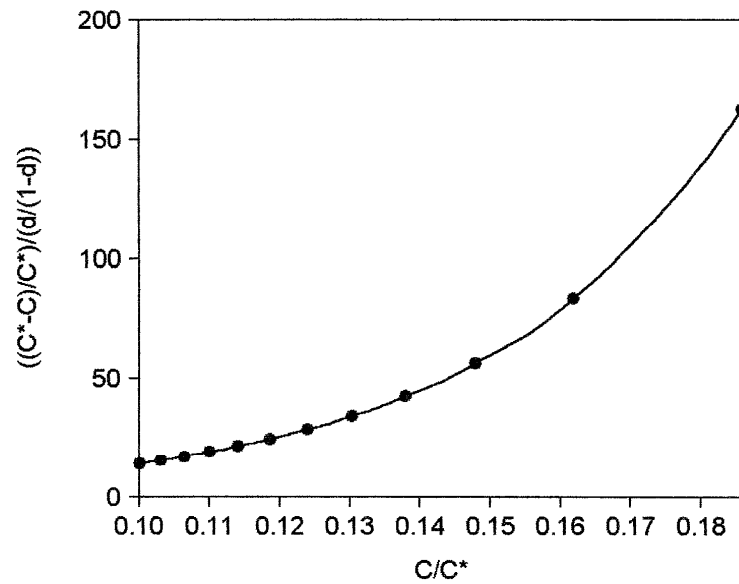



FIGURA 4.25 - Isoterma de adsorção a 80°C. Sistema óleo de algodão-bentonita ativada. Eficiência de clarificação em função da concentração relativa no equilíbrio. Escala linear.
Coeficientes: k=88 053 e n=3,7811.

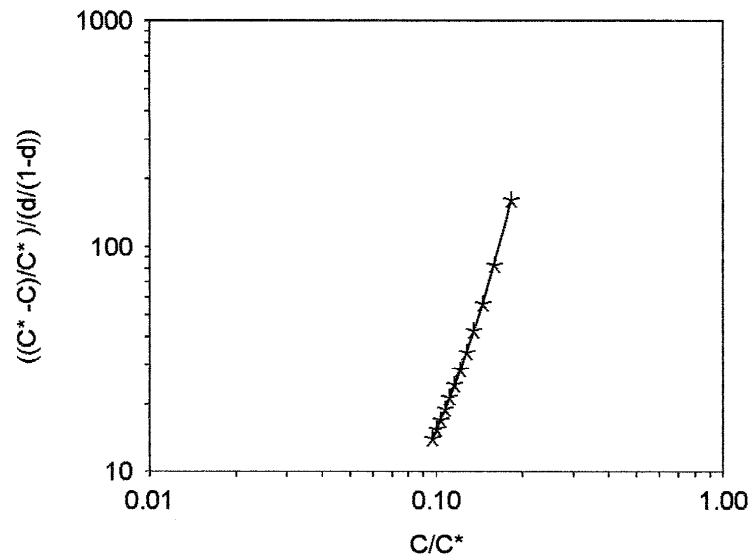



FIGURA 4.26 - Isoterma de adsorção a 80°C. Sistema óleo de algodão-bentonita ativada. Eficiência de clarificação em função da concentração relativa no equilíbrio. Escala logarítmica.
Coeficientes: K=11,3857 e n=3,7811.

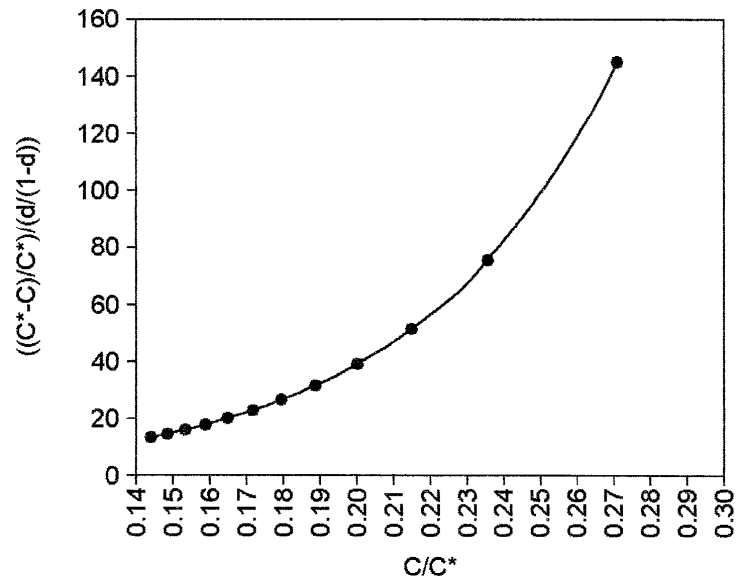



FIGURA 4.27 - Isoterma de adsorção a 98°C. Sistema óleo de algodão-bentonita ativada. Eficiência de clarificação em função da concentração relativa no equilíbrio. Escala linear.
Coeficientes: k=15 783 n=3,6878.

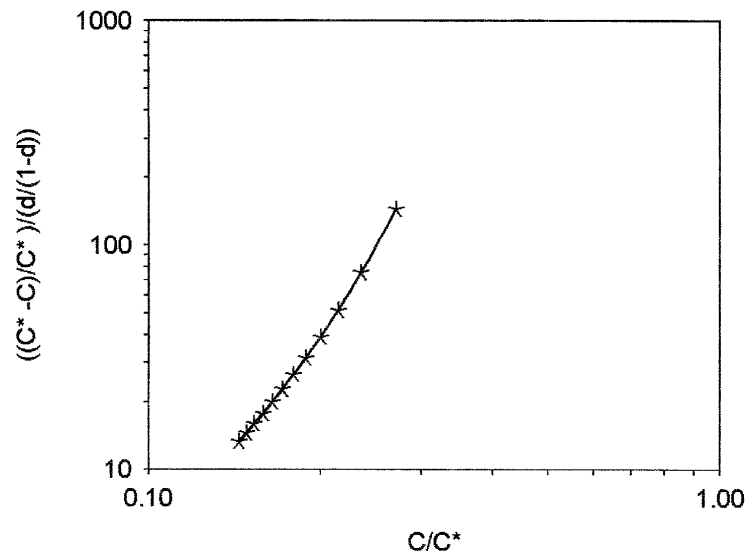



FIGURA 4.28 - Isoterma de adsorção a 98°C. Sistema óleo de algodão-bentonita ativada. Eficiência de clarificação em função da concentração relativa no equilíbrio. Escala logarítmica.
Coeficientes: K=9,6667 e n=3,6878.

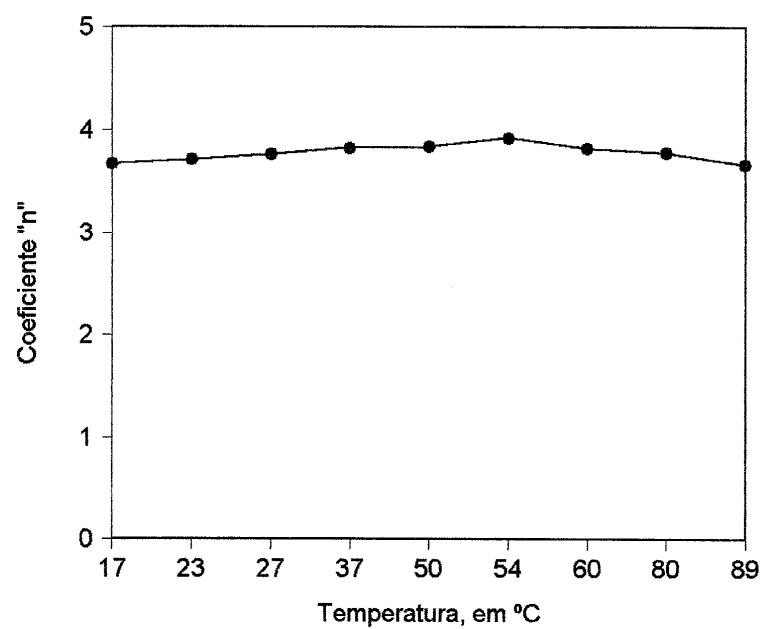



FIGURA 4.29 - Efeito da temperatura sobre o coeficiente "n" da RFEBVO. Observa-se que "n" é pouco sensível à variações de temperatura, pois, no intervalo de 17ºC a 89ºC, praticamente não se alterou. A curva suavemente atinge o valor máximo na temperatura de 54ºC, sofrendo variação de apenas 7%, com relação ao valor mínimo.

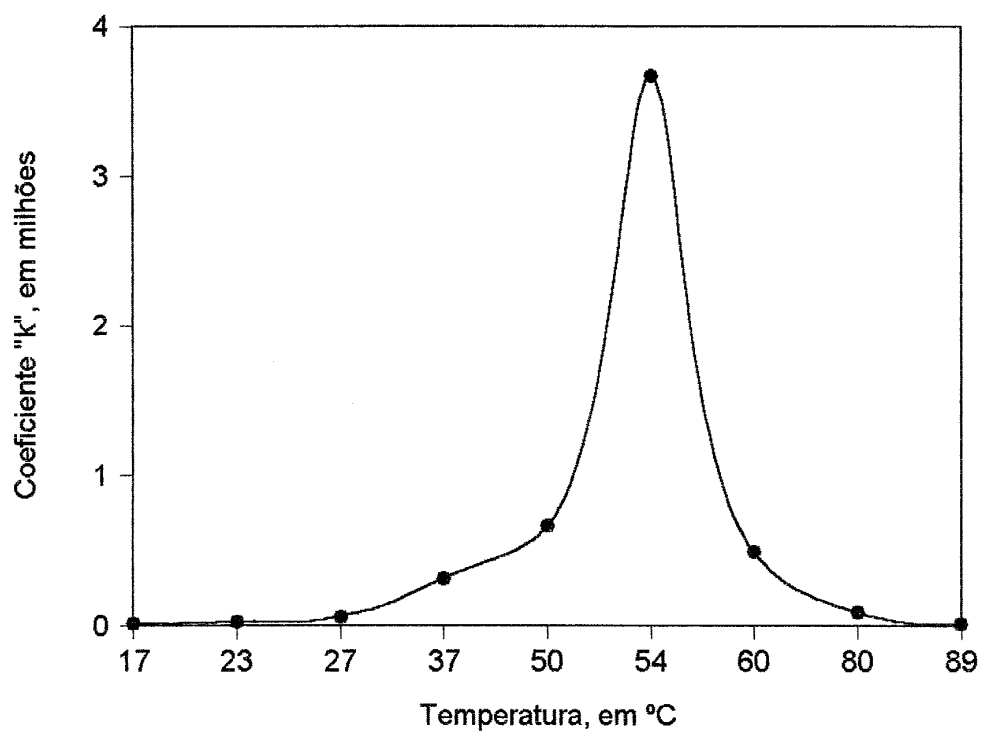



FIGURA 4.30 - Efeito da temperatura sobre o coeficiente "k" da RFEBVO. Observa-se que "k" sofre, acentuadamente, o efeito da temperatura, no range de temperatura pesquisado, de 17°C a 98°C, assumindo um valor maximo em 54°C. Cresce bruscamente nas proximidades deste valor e decresce, tambem bruscamente, após ter atingido o valor máximo.

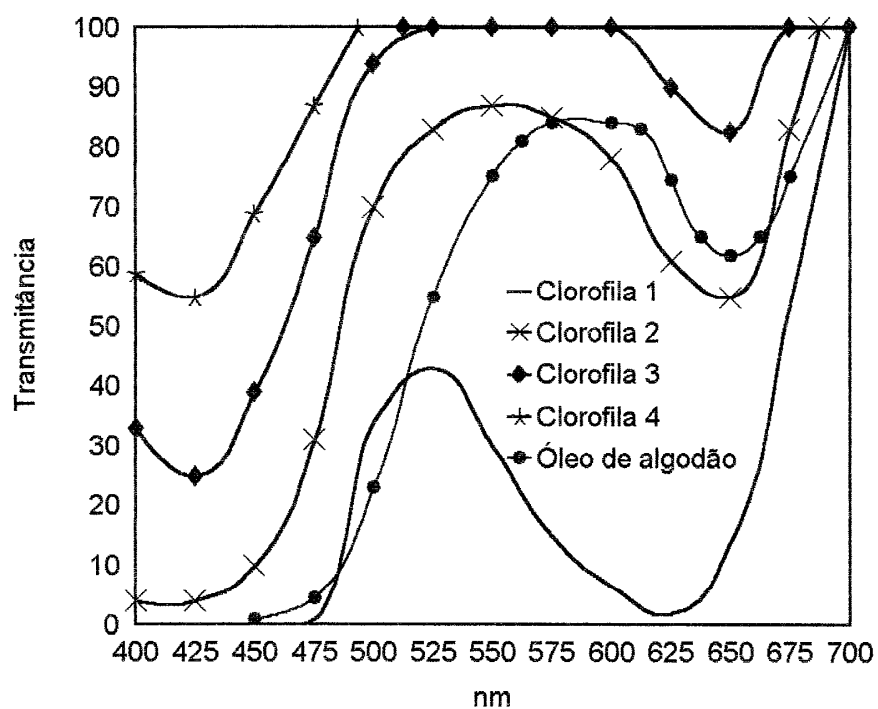



FIGURA 4.31 - Espectro de clorofila. Observa-se a semelhança entre o espectro de óleo de algodão e o da clorofila.

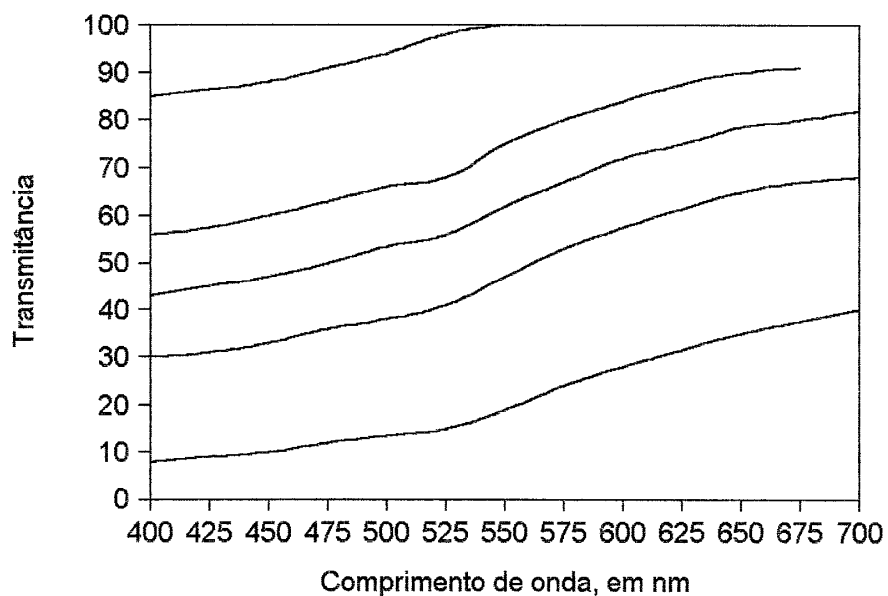



FIGURA 4.32 - Espectro de extrato de caroteno natural. Observa-se que o caroteno absorve em todo o comprimento de onda do espectro visível.

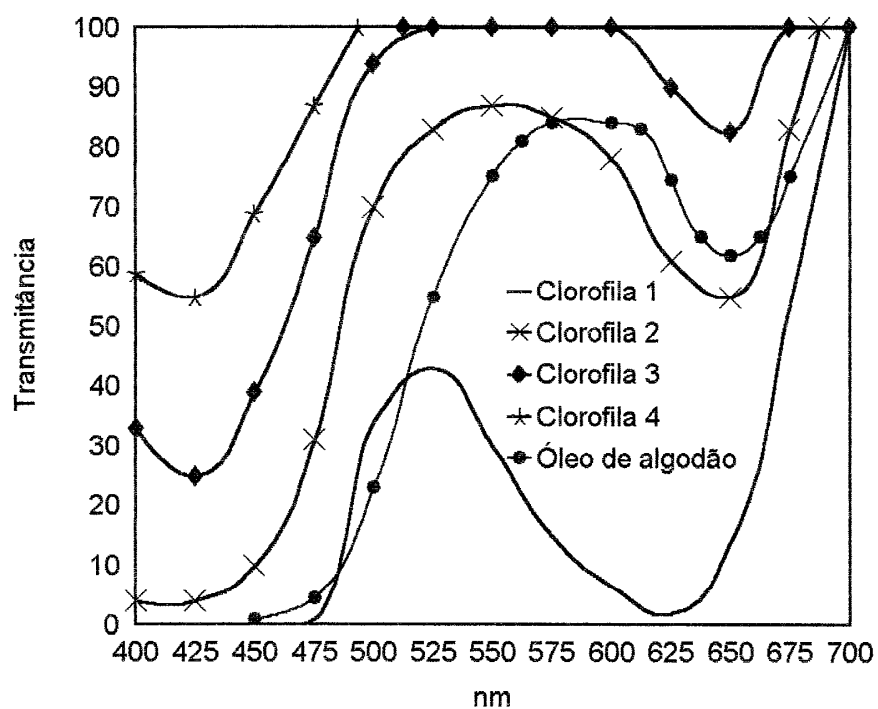



FIGURA 4.31 - Espectro de clorofila. Observa-se a semelhança entre o espectro de óleo de algodão e o da clorofila.

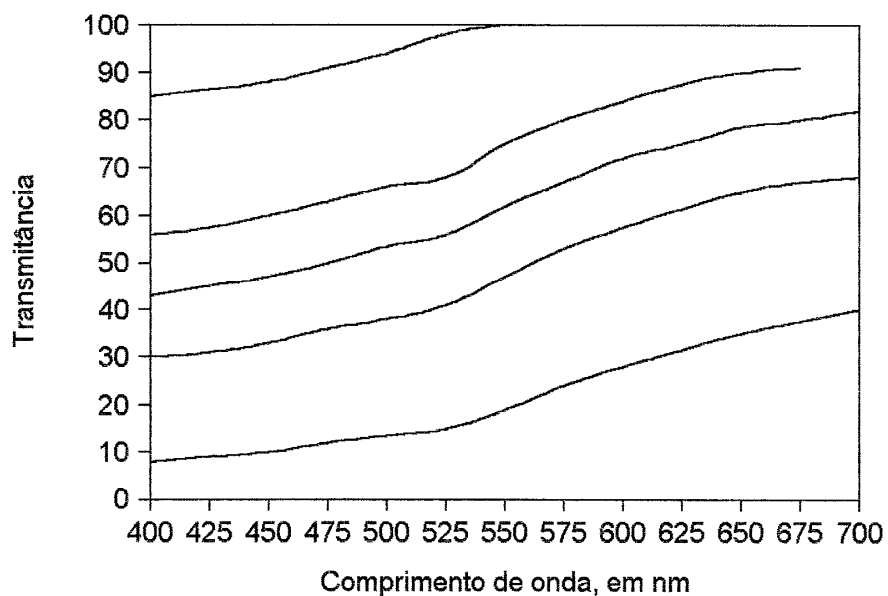



FIGURA 4.32 - Espectro de extrato de caroteno natural. Observa-se que o caroteno absorve em todo o comprimento de onda do espectro visível.

TABELA 4.11 - Dados de clarificações feitas a 17ºC.

T	C/C*	1-C/C*	d	D	e
0.4189	0.2806	0.7194	0.005	0.005	143.1635
0.4694	0.2439	0.7561	0.01	0.0101	74.8561
0.5017	0.2224	0.7776	0.015	0.0152	51.062
0.526	0.2072	0.7928	0.02	0.0204	38.8486
0.5456	0.1954	0.8046	0.025	0.0256	31.3812
0.5622	0.1857	0.8143	0.03	0.0309	26.3291
0.5766	0.1775	0.8225	0.035	0.0363	22.6765
0.5894	0.1705	0.8295	0.04	0.0417	19.9089
0.6009	0.1642	0.8358	0.045	0.0471	17.737
0.6114	0.1586	0.8414	0.05	0.0526	15.9857
0.6211	0.1536	0.8464	0.055	0.0582	14.5427
0.63	0.149	0.851	0.06	0.0638	13.3325

Sistema óleo de algodão-bentonita ativada.

T = transmitância
C/C* = concentração relativa no equilíbrio
d = dosagem de clarificação
D = massa de clarificação
e = eficiência

TABELA 4.12 - Dados de clarificações feitas a 23°C.

T	C/C*	1-C/C*	d	D	e
0.4704	0.2432	0.7568	0.005	0.005	150.6027
0.5192	0.2114	0.7886	0.01	0.0101	78.0728
0.55	0.1928	0.8072	0.015	0.0152	53.0078
0.573	0.1796	0.8204	0.02	0.0204	40.2011
0.5915	0.1693	0.8307	0.025	0.0256	32.3963
0.607	0.161	0.839	0.03	0.0309	27.129
0.6205	0.1539	0.8461	0.035	0.0363	23.3287
0.6324	0.1478	0.8522	0.04	0.0417	20.4539
0.6431	0.1423	0.8577	0.045	0.0471	18.2013
0.6528	0.1375	0.8625	0.05	0.0526	16.3873
0.6618	0.1331	0.8669	0.055	0.0582	14.8943
0.67	0.1291	0.8709	0.06	0.0638	13.6435

Sistema óleo de algodão-bentonita ativada.

T = transmitância
C/C* = concentração relativa no equilíbrio
d = dosagem de clarificação
D = massa de clarificação
e = eficiência

TABELA 4.13 - Dados de clarificações feitas a 27°C.

T	C/C*	1-C/C*	d	D	e
0.5387	0.1995	0.8005	0.005	0.005	159.3006
0.5841	0.1734	0.8266	0.01	0.0101	81.8338
0.6124	0.1581	0.8419	0.015	0.0152	55.2829
0.6333	0.1473	0.8527	0.02	0.0204	41.7824
0.65	0.1389	0.8611	0.025	0.0256	33.5831
0.664	0.132	0.868	0.03	0.0309	28.0644
0.6761	0.1262	0.8738	0.035	0.0363	24.0912
0.6867	0.1212	0.8788	0.04	0.0417	21.0912
0.6962	0.1168	0.8832	0.045	0.0471	18.7442
0.7048	0.1128	0.8872	0.05	0.0526	16.8569
0.7127	0.1092	0.8908	0.055	0.0582	15.3054
0.72	0.1059	0.8941	0.06	0.0638	14.0071

Sistema óleo de algodão-bentonita ativada.

T = transmitância
C/C* = concentração relativa no equilíbrio
d = dosagem de clarificação
D = massa de clarificação
e = eficiência

TABELA 4.14 - Dados de clarificações feitas a 37ºC.

T	C/C*	1-C/C*	d	D	e
0.6569	0.1355	0.8645	0.005	0.005	172.0333
0.694	0.1178	0.8822	0.01	0.0101	87.3395
0.7167	0.1074	0.8926	0.015	0.0152	58.6132
0.7332	0.1001	0.8999	0.02	0.0204	44.0973
0.7463	0.0943	0.9057	0.025	0.0256	35.3204
0.7572	0.0897	0.9103	0.03	0.0309	29.4335
0.7665	0.0857	0.9143	0.035	0.0363	25.2074
0.7747	0.0823	0.9177	0.04	0.0417	22.0242
0.782	0.0793	0.9207	0.045	0.0471	19.539
0.7885	0.0766	0.9234	0.05	0.0526	17.5442
0.7945	0.0742	0.9258	0.055	0.0582	15.9072
0.8	0.072	0.928	0.06	0.0638	14.5394

Sistema óleo de algodão-bentonita ativada.

T = transmitância
C/C* = concentração relativa no equilíbrio
d = dosagem de clarificação
D = massa de clarificação
e = eficiência

TABELA 4.15 - Dados de clarificações feitas a 50°C.

T	C/C*	1-C/C*	d	D	e
0.7041	0.1132	0.8868	0.005	0.005	176.4823
0.7371	0.0984	0.9016	0.01	0.0101	89.2632
0.7572	0.0897	0.9103	0.015	0.0152	59.7769
0.7718	0.0835	0.9165	0.02	0.0204	44.9062
0.7832	0.0788	0.9212	0.025	0.0256	35.9275
0.7928	0.0749	0.9251	0.03	0.0309	29.9119
0.8009	0.0716	0.9284	0.035	0.0363	25.5974
0.808	0.0687	0.9313	0.04	0.0417	22.3501
0.8143	0.0662	0.9338	0.045	0.0471	19.8167
0.82	0.064	0.936	0.05	0.0526	17.7844
0.8252	0.0619	0.9381	0.055	0.0582	16.1175
0.83	0.0601	0.9399	0.06	0.0638	14.7253

Sistema óleo de algodão-bentonita ativada.

T = transmitância
C/C* = concentração relativa no equilíbrio
d = dosagem de clarificação
D = massa de clarificação
e = eficiência

TABELA 4.16 - Dados de clarificações feitas a 54ºC.

T	C/C*	1-C/C*	d	D	e
0.786	0.0776	0.9224	0.005	0.005	183.5515
0.8112	0.0675	0.9325	0.01	0.0101	92.32
0.8263	0.0615	0.9385	0.015	0.0152	61.6259
0.8372	0.0573	0.9427	0.02	0.0204	46.1914
0.8457	0.054	0.946	0.025	0.0256	36.8921
0.8527	0.0514	0.9486	0.03	0.0309	30.6721
0.8587	0.0491	0.9509	0.035	0.0363	26.2171
0.8639	0.0472	0.9528	0.04	0.0417	22.8681
0.8686	0.0454	0.9546	0.045	0.0471	20.2579
0.8727	0.0439	0.9561	0.05	0.0526	18.166
0.8765	0.0425	0.9575	0.055	0.0582	16.4516
0.88	0.0412	0.9588	0.06	0.0638	15.0209

Sistema óleo de algodão-bentonita ativada.

T = transmitância
C/C* = concentração relativa no equilíbrio
d = dosagem de clarificação
D = massa de clarificação
e = eficiência

TABELA 4.17 - Dados de clarificações feitas a 60°C.

T	C/C*	1-C/C*	d	D	e
0.6882	0.1205	0.8795	0.005	0.005	175.0174
0.7226	0.1047	0.8953	0.01	0.0101	88.6298
0.7436	0.0955	0.9045	0.015	0.0152	59.3938
0.7589	0.089	0.911	0.02	0.0204	44.6398
0.7709	0.0839	0.9161	0.025	0.0256	35.7276
0.7809	0.0798	0.9202	0.03	0.0309	29.7544
0.7894	0.0763	0.9237	0.035	0.0363	25.469
0.7969	0.0732	0.9268	0.04	0.0417	22.2428
0.8035	0.0705	0.9295	0.045	0.0471	19.7253
0.8095	0.0681	0.9319	0.05	0.0526	17.7053
0.815	0.066	0.934	0.055	0.0582	16.0483
0.82	0.064	0.936	0.06	0.0638	14.6641

Sistema óleo de algodão-bentonita ativada.

T = transmitância
C/C* = concentração relativa no equilíbrio
d = dosagem de clarificação
D = massa de clarificação
e = eficiência

TABELA 4.18 - Dados de clarificações feitas a 80°C.

T	C/C*	1-C/C*	d	D	e
0.5672	0.1829	0.8171	0.005	0.005	162.6118
0.6109	0.1589	0.8411	0.01	0.0101	83.2656
0.638	0.1449	0.8551	0.015	0.0152	56.1489
0.6579	0.135	0.865	0.02	0.0204	42.3844
0.6738	0.1273	0.8727	0.025	0.0256	34.0349
0.6871	0.121	0.879	0.03	0.0309	28.4204
0.6985	0.1157	0.8843	0.035	0.0363	24.3815
0.7086	0.1111	0.8889	0.04	0.0417	21.3338
0.7176	0.107	0.893	0.045	0.0471	18.9509
0.7257	0.1034	0.8966	0.05	0.0526	17.0356
0.7331	0.1001	0.8999	0.055	0.0582	15.4619
0.74	0.0971	0.9029	0.06	0.0638	14.1455

Sistema óleo de algodão-bentonita ativada.

T = transmitância
C/C* = concentração relativa no equilíbrio
d = dosagem de clarificação
D = massa de clarificação
e = eficiência

TABELA 4.19 - Dados de clarificações feitas a 98°C.

T	C/C*	1-C/C*	d	D	e
0.4315	0.271	0.729	0.005	0.005	145.0666
0.4817	0.2356	0.7644	0.01	0.0101	75.679
0.5137	0.2148	0.7852	0.015	0.0152	51.5598
0.5376	0.2001	0.7999	0.02	0.0204	39.1946
0.557	0.1887	0.8113	0.025	0.0256	31.6409
0.5734	0.1794	0.8206	0.03	0.0309	26.5337
0.5876	0.1715	0.8285	0.035	0.0363	22.8434
0.6001	0.1647	0.8353	0.04	0.0417	20.0483
0.6115	0.1586	0.8414	0.045	0.0471	17.8558
0.6218	0.1532	0.8468	0.05	0.0526	16.0885
0.6312	0.1484	0.8516	0.055	0.0582	14.6327
0.64	0.1439	0.8561	0.06	0.0638	13.412

Sistema óleo de algodão-bentonita ativada.

T = transmitância
C/C* = concentração relativa no equilíbrio
d = dosagem de clarificação
D = massa de clarificação
e = eficiência

CAPÍTULO V
CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que:

Observando-se a FIGURA de 4.31, percebe-se a semelhança entre o espectro de transmitância da clorofila e o do óleo de algodão. Conclui-se, com isso, que o principal pigmento presente no óleo constitui-se de clorofila e que, portanto, o processo de clarificação ocorre devido a adsorção entre a bentonita e a clorofila, ou melhor, entre o argilomineral montmorillonita e a clorofila.

A escolha do comprimento de onda de 475 nm, com base no espectro da clorofila, de acordo com a FIGURA 4.31, é uma boa opção, pois fornece uma escala de transmitância cobrindo todos os possíveis valores de transmitância entre 4,5 e 100%.

O primeiro pico de transmitância do óleo encontra-se defasado para direita em relação ao primeiro pico da clorofila (FIGURA 4.31). Este fenômeno esplica-se pelo efeito do caroteno, que absorve em todo espectro visível (FIGURA 4.32).

As clarificações feitas mostraram que o óleo estudado apresenta temperatura ótima de clarificação de 54°C (FIGURA 4.10), isto quando as clarificações são feitas com bentonita ativada na ativação 11/11 (11% de ácido clorídrico e 11% de bentonita, a 98°C) na dosagem de 6%. Este fato prova que a amostra de bentonita testada serve como agente clarificante de boa qualidade para clarificar óleo de algodão.

Os resultados obtidos, repreentados nas FIGURAS de 4.11 a 4.28, estão de acordo com o previsto pela RFEBVO, equação desenvolvida a partir da lei de Lambert-Beer e da equação de Freundlich. A RFEBVO, Eq.(4.23), deduzida matematicamente neste trabalho, é, portanto, muito útil para a Tecnologia de Óleos, podendo ser aplicada em processos que envolvam adsorção entre argilas bentoníticas e óleos de algodão.

O coeficiente "n", da RFEBVO, conforme se pode observar na FIGURA 4.29, praticamente não sofre o efeito da variação da temperatura, pois enquanto a temperatura variou de 17°C a 89°C, o valor de "n" não variou consideravelmente. Sendo assim, chega-se a conclusão de que este coeficiente é característico do sistema óleo-bentonita, e independe, para efeitos práticos, da temperatura. Já a FIGURA 4.30 mostra que o coeficiente "k", da RFEBVO, é muito sensível à temperatura, variando bruscamente o seu valor, passando por um máximo e decrescendo até baixos valores. Esta constante atinge seu valor máximo no ponto de temperatura ótima, ou seja, a 54°C. Por isso, conclui-se que o comportamento das isotermas é controlado pela sensibilidade do coeficiente "k" frente à variação de temperatura. Sejam, portanto, "k" o coeficiente térmico e "n" o coeficiente característico.

Do estudo dos ácidos carboxílicos, deduziu-se que os ácidos de cadeia linear presentes em óleos vegetais obedecem a fórmula geral,

$$C_{n-\gamma}H_{2(n+1)-2(\alpha+2\beta)-3\gamma}(COOH)_{\gamma} \quad (5.1)$$

onde

n=n-º de átomos de carbono presentes na molécula
α=n-º de duplas ligações
β=n-º de triplas ligações
γ=n-º de grupos COOH

O algoritmo desenvolvido a partir da RFEBVO, é de grande valia para a escolha de agentes adsorventes, quando se conhece os coeficientes de suas isotermas de adsorção, segundo a equação deduzida.

O sistema de equações desenvolvido, neste trabalho, presta-se para aplicação imediata na Tecnologia de Óleos Vegetais e Tecnologia de Argilas, e, extensivamente, aos processos de adsorção envolvendo óleos e argilas clarificantes. Estas equações podem ser aplicadas no tratamento de dados experimentais ou previsões de resultados por simulação, utilizando-se cálculos computadorizados.

CAPÍTULO VI
SUGESTÕES

Considerando-se os vários processos envolvendo a metodologia desenvolvida neste trabalho, sugere-se os seguintes tópicos para estudos subsequentes:

1 - Fazer diferentes tratamentos por ativação ácida de argilas bentoníticas cálcicas visando clarificação de óleos e relacionar a Eq.(4.23) com a ativação ótima;

2 - Testar outros tipos de óleo, como o óleo de soja, de grande interesse industrial, segundo a metodologia desenvolvida;

2 - Com óleo de dendê, de coloração avermelhada, por ser rico em caroteno, verificar a aplicabilidade da Eq.(4.23) na adsorção de caroteno com bentonitas encontradas na região;

3 - Fazer simulações aplicando as equações desenvolvidas e automatizar o processo de clarificação de óleos;

4 - Fazer caracterização do óleo estudado (óleo de algodão), verificando a influencia do tratamento de clarificação na qualidade do produto final obtido;

5 - Fazer estudos visando equacionar o comportamento do coeficiente térmico "k", da RFEBVO;

6 - Numa outra linha de pesquisa, verificar a possibilidade de clarificar óleo de algodão, por exemplo, por tratamento químico, levando em consideração que o principal pigmento do óleo é a clorofila, conforme foi visto neste trabalho. Comparar o processo químico com o feito por adsorção.

APÊNDICE A
ESQUEMA CINÉTICO PARA FORMACÃO DA MONTMORILLONITA SUGERIDO NESTE TRABALHO

O mecanismo de formação da montmorilonita ainda não foi estabelecido com precisão. No entanto, muitos pesquisadores acreditam ser a montmorillonita produto de cinzas vulcânicas.(GRIMSHAW,1971).

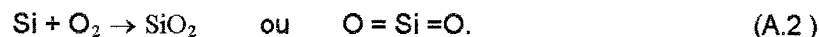
Acredita-se que a Terra passou por vários ciclos geológicos na sua formação. Não se sabe, com certeza, a verdadeira origem e a composição do nosso planeta. Especula-se que sua densidade média esteja em torno de 5.5 g/cm^3 e que o seu centro seja extremamente quente. Os conhecimentos atuais permitem que o homem conheça a natureza e composição de apenas 3 Km de profundidade dos 12.228 Km que tem o diâmetro terrestre. Por outro lado, a densidade média dos elementos superficiais é de 2.7 g/cm^3. Portanto, à medida que se caminha em direção ao centro da Terra, a sua densidade média aumenta. As camadas mais internas são mais ricas em elementos pesados, como ferro e niquel. (GRIMSHAW,1971).

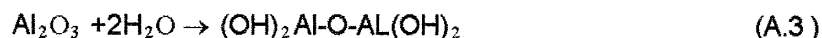
Sob efeito da pressão exercida pelo magma do centro da Terra, os elementos mais leves, como alumínio e silício, foram obrigados a migrar para as camadas mais superficiais, chegando à litosfera, onde encontraram as condições hidrotérmicas para formação dos minerais, como a montmorillonita.

Com plena consciência da teoria formulada por BRAGG(1937), com base na estrutura de sílica tetraédrica (um átomo de silício rodeado por quatro átomos de oxigênio), neste trabalho é esquematizado um outro mecanismo de formação da montmorillonita - ressaltanto-se que tal mecanismo tem apenas valor didático, pois não foi feito nenhum experimento específico para aduzí-lo. Segue-se os vários passos do mecanismo esquematizado.

Inicialmente o alumínio e o silício, ao entrarem em contato, com o oxigênio atmosférico, formaram os óxidos correspondentes, segundo as reações abaixo,

$$Al + O_2 \rightarrow Al_2O_3 \quad \text{ou} \quad O = Al\text{-}O\text{-}Al = O \qquad (A.1)$$

$$Si + O_2 \rightarrow SiO_2 \quad \text{ou} \quad O = Si = O. \qquad (A.2)$$

O óxido de alumínio assim formado, ao ser lixiviado por águas pluviais ou fluviais, durante longos períodos geológicos, teve os seus átomos de oxigênio hidratados, segundo a reação,

$$Al_2O_3 + 2H_2O \rightarrow (OH)_2Al\text{-}O\text{-}AL(OH)_2 \qquad (A.3)$$

O óxido de alumínio hidratado acima reagiu com o óxido de silício em excesso, ocorrendo quebra da ligação oxigênio-silício e, no produto, o silício encontra-se entre dois átomos de axigênio, preservando a outra dupla ligação,

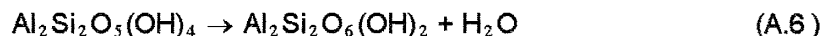
$$(OH)_2Al\text{-}O\text{-}Al(OH)_2 + SiO_2 \rightarrow (OH)_2Al\text{-}O\text{-}SiO\text{-}O\text{-}Al(OH)_2 \qquad (A.4)$$

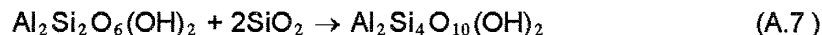
O produto formado acima também reagiu com o óxido de silício, intercalando-se o silício entre o átomo de oxigênio e o de alumínio à direita, analogamente ao passo anterior,

$$(OH)_2Al\text{-}O\text{-}SiO\text{-}O\text{-}Al(OH)_2 + SiO_2 \rightarrow (OH)_2Al\text{-}O\text{-}SiO\text{-}O\text{-}SiO\text{-}O\text{-}Al(OH)_2 \qquad (A.5)$$

No alumínio-silicato $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, formado na última etapa, os dois átomos de alumínio formaram um octaedro regular, com dois vértices adjascentes ligados à duas estruturas tetraédricas de silício, que, por sua vez, uniram-se através de um átomo de oxigênio. Os quatro vértices restantes do octaedro ligaram-se a quatro hidroxilas. Esta estrutura, que aparece na maioria dos argilominerais, poderia ser representada por duas moléculas de óxido de alumínio associadas a duas moléculas de óxido de silício e quatro moléculas de água ($2Al_2O_3.2SiO.4H_2O$). Por exemplo, na caulinita, duas estruturas $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ unem-se entre si através de átomos de oxigênios em comum para formar a célula unitária da rede cristalina deste mineral, cuja fórmula representativa é, portanto, $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$. De fato, a caulinta é formada por uma folha octaédrica e por uma folha tetraédrica basal (camada 1:1).

Já para formar a montmorillonita, a estrutura $Al_2Si_2O_5OH)_4$ se desidratou, perdendo uma molécula de água através das hidroxilas dos átomos de alumínio, segundo a equação,

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow Al_2Si_2O_6(OH)_2 + H_2O \qquad (A.6)$$

Observa-se que a estrutura formada acima tem um átomo de oxigênio entre dois átomos de alumínio, Al-O-Al, semelhantemente ao óxido de alumínio, Al_2O_3, formado inicialmente. Por isso é atacada pelo óxido de silício em excesso, ocorrendo quebra da ligação oxigênio-silício e, no produto, o silício encontra-se entre dois átomos de axigênio, preservando a outra dupla ligação,

$$Al_2Si_2O_6(OH)_2 + 2SiO_2 \rightarrow Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \qquad (A.7)$$

Percebe-se que, reescrevendo o produto acima na forma desidratada, resulta $Al_2O_3.4SiO_2.H_2O$, que é igual à fórmula dos minerais encontrados em Montmorillon, sem se considerar a água de cristalização.

Por sua vez, duas estruturas formadas acima se unem através de dois átomos de oxigênio em comum, resultando,

$$2Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \rightarrow Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 \qquad (A.8)$$

A estrutura formada, segundo o mecanismo sugerido, constitui a célula unitária básica da montmorillonita, na qual uma folha octaédrica encontra-se envolvida por duas folhas tetraédricas (camada 1:2). A estrutura $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ é dita meia célula.

APÊNDICE B
ESPECTROSCOPIA MOLECULAR

A espectroscopia molecular estuda as interações entre a radiação eletromagnética e a matéria, assim como a teoria baseada nos postulados de Bohr.

Segundo Bohr, átomos (ou moléculas) podem existir sem alterar sua energia, sem emissão ou absorção da radiação, apenas em certos estados estáveis. A energia destes estados compreende uma série discreta E_1, E_2, ...,E_n, conhecida como níveis de energia. Quando um átomo absorve ou emite um certa quantidade de energia ΔE, ele salta de um estado para outro. A energia $h\nu$ do quantum absorvido ou emitido é igual a variação de energia do sistema. Assim, a absorção ou emissão de radiação pode ocorrer apenas se a energia for igual à diferença entre as energias os níveis de energia encolvidos no processo, ou seja,

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\gamma \qquad \text{(B.1)}$$

Sendo $\nu = 1/t = c/\lambda$, tem-se que

$$\Delta E = hc/\lambda \text{ ou } \nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \qquad \text{(B.2)}$$

Onde c= velocidade da luz, 2,997925x10^8 m/s
λ= comprimento de onda da radiação, nm
ν= frequência da radiação, cm^{-1}
h = constante de Max Plank, 6.6256x10^{-34} J.s
ΔE = variação de energia do sistema, em J/mol

Substituindo estes valores em (B.2), tem-se,

$$\Delta E = 120.000\frac{1}{\lambda} \qquad \text{(B.3)}$$

Sendo $\bar{\nu}$ o número de onda, pode-se fazer,

$$\Delta E = 120.000\bar{\nu} \qquad \text{(B.4)}$$

Portanto, observa-se, através das duas últimas equações, que a variação de energia do sistema é diretamente proporcional ao número de onda ou ao inverso do comprimento de onda da radiação eletromagnética absorvida. Há uma relação entre o número de onda e a energia: 1 cm^{-1} corresponde a 11,96 J/mol ou 1,24x10^{-4} eV.

APÊNDICE C
LEI DE LAMBERT-BEER

Define-se absorção luminosa como a redução do fluxo luminoso incidente sobre a matéria, com conversão da energia absorvida em energia interna do material. A lei de Lambert-Beer relaciona a radiação absorvida com a quantidade de matéria absorvente.

Seja dx uma camada infinitesimal de material absorvente. O fluxo luminoso I_0, incidente sobre esta camada é parcialmente absorvido, de modo que o fluxo que deixa a camada é dado por I_0- dI, sendo dI a porção do fluxo absorvido. Lambert e Beer demonstraram que dI/I é proporcional à espessura da camada absorvente, assim como ao número de partículas absorventes existentes na camada absorvedora, ou seja,

$$dI/I = -\varepsilon.C.dx. \qquad \text{(C.1)}$$

onde,

C = Concentração molar das partículas absorventes.
ε = coeficiente de extição.

Integrando-se (C.1) sobre x de 0 a l, tem-se que,

$$\int \frac{dI}{I} = -\varepsilon.C \int dx \qquad \text{(C.2)}$$

$$\text{Ln}\ \frac{I}{I_0} = -\varepsilon.C.l \qquad \text{(C.3)}$$

O parâmetro I/I_0 é a transmitância T - e pode ser medido experimentalmente, através de um espectrofotômento.

Portanto, a equação (C.3) pode ser escrita na forma,

$$\text{Ln}(\tfrac{1}{T}) = \varepsilon.C.l \qquad \text{(C.4)}$$

Ou, ainda,

$$C = Ln(\tfrac{1}{T})/(\varepsilon.l) \qquad \text{(C.5)}$$

A equação (C.5) é a forma da Lei de Lambert-Beer utilizada neste trabalho.

APÊNDICE D
EXEMPLO DE APLICAÇÃO DO ALGORITMO DESENVOLVIDO

Como teste do algoritmo de comparação de isotermas, seja o seguinte problema:

a)Encontre a isoterma que apresenta melhor eficiência para uma concentração de equilíbrio de 15%, dentre as isotermas dadas abaixo.

1	Y=3,4X + 3500
2	Y=4X +22203
3	Y=6,3X + 2800
4	Y=5,31X +2000
5	Y=3,18X + 4020
6	Y=4,4X + 55303
7	Y=4,4X + 2600
8	Y=2,1X + 15008

Res.: Para C/C*= 0,15 $\Rightarrow X$=Ln0,15=-1,8971. A melhor isoterma, dentre as apresentas, segundo o algoritmo desenvolvido, é a de n.º 6, com coeficientes K=55 303 e n=4,4.

b)Continuando a questão, coloque o conjunto de isotermas apresentado em ordem decrescente de eficiência, na mesma concentração de equilíbrio.

Res.: A ordem pedida é a seguinte, em termos dos coeficientes K e n:

i	1-º	2-º	3-º	4-º	5-º	6-º	7-º	8-º
K	55,303	22,303	15,008	2,600	3,500	2,800	2,000	4,020
n	4.4	4	2.1	4.4	3.4	6.3	5.31	3.18

Obs.: Na tabela, o sistema de numeração é o inglês, devido ao software usado.

APÊNDICE E
MEMÓRIA DE CÁLCULO DE ATIVAÇÃO

Massa do ácido

$$M_x = xV\{[(\rho_{xs} - 1)/\tau]x + (1 - y)\} \quad (4.51)$$

$M_x =$

Portanto,

$M_x =$

Massa de bentonita base seca

$$M_y = yV\{[(\rho_{xs} - 1)/\tau]x + (1 - y)\} \quad (4.53)$$

$M_y =$

Portanto,

$M_y =$

Massa de água

$$M_z = (1 - x - y)V\{[(\rho_{xs} - 1)/\tau]x + (1 - y)\} \quad (4.55)$$

$M_z =$

Portanto,

$M_z =$

Massa do sistema reacional

$$M = \{[(\rho_{xs} - 1)/\tau]x + (1 - y)\}V \quad (4.57)$$

$M =$

Portanto,

$M =$

Massa de bentc ita base úmida

$M_{YP} = M_Y/(1 - \mu)$ (4.58)

$Myp =$

Portanto,

$M_{yp} =$

Massa de água adicionada

$M_{H_2O} = M_z - \mu M_{yp} - [(1 - \tau)/\tau]M_x$ (4.60)

$M_{H_2O} =$

Portanto,

$M_{H_2O} =$

Volume da solução ácida

$V_{xs} = M_x/(\rho_{xs}\tau)$ (4.63)

$V_{xs} =$

Portanto,

$V_{xs} =$

Tabela de dados

Dados de entrada

x	y	V	τ	ρ_{xs}	μ

Dados de saída

M_x	M_y	M_z	M	M_{yp}	M_{H_2O}	V_{xs}

Na ativação x/y da amostra de bentonita de umidade μ, num reator de volume V, utilizando-se ácido de título τ e densidade ρ_{xs}, toma-se o volume V_{H_2O} de água, adiciona-se ao reator a quantidade M_{yp} de bentonita e, em seguida, acrescenta-se à mistura o volume V_{xs} de ácido.

APÊNDICE F
MEMÓRIA DE CÁLCULO DE CLARIFICAÇÃO

Volume de óleo

$$V_{óleo} = (1 - d)^2 V_{reator} \quad (4.67)$$

$V_{óleo} =$

Portanto,

$V_{óleo} =$

Massa de bentonita base seca

$$M_{bent} = d(1 - d)\psi_{óleo} V_{reator} \quad (4.70)$$

$M_{bent} =$

Portanto,

$M_{bent} =$

Tabela de dados

Dados de Entrada/Saída

$\psi_{óleo}$	d	V_{reator}	M_{bent}	$V_{óleo}$

Para uma clarificação na dosagem d, toma-se o volume $V_{óleo}$ do óleo a ser clarificado e adicona-se-lhe uma quantidade M_{bent} do agente clarificante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 - ALLINGER, N. L; CAVA, M.P.; JONGH, D.C.; JOHSON, C.R.; LEBEL, N. A. & STEVENS, C.L. "Química Orgânica". Trad. Ricardo B. A. Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, 1976.

2 - ALTHER, G. R. "Low grade bentonite improved by chemical activation and compunction". Mining Engineering, p. 1312-14, September 1983.

3 - ALVAREZ, C.; CANO, A. C.; RIVERA, V. & MÁRQUEZ, C. "Carbonyl compounds regeneration with Mexican bentonite". Synthetic Communications, **17**(3): 279-82, 1987.

4 - BART, J.C.; CARIATI, F.; ERRE, L.; GESSA, C.; MICERA, G. & PIU, P. "Formation of polymeric species in the interlayer of bentonite". Clays and Clay Minerals, **27**(6): 429-32, 1979.

5 - BRAGG, W.L. "Atómic struacture of minerals. ". Cornell Univ. Press, 1937. In: GRIMSHAW, R. W. "The chemistry and physics of clays and allied ceramic materials". London, Ernst Benn Limited, 1971.

6 - CALDERBANK, A. "The bipyridylium herbicides". Adv. Pest Control, v. 8, p. 127-190,1968. In: NARINE, D.N. & GUY, R. D. "Interactions of some large organic cations with bentonite in dilute aqueous systems". Clay and Clay Mineral. **29**(3): 205-212,1981.

7 - CONSIDINE, D. M. "Chemical and process technology". New York, McGraw-Hill, 1974.

8 - DAVIS, C. W.; MESSER, L. R. "Some properties of fuller's earth and acid bleaching as oil-refined adsorbents". American Institute Mining and Metallurgical Engineers, (288),1929. In: LAWRENCE, E. S; CHAMBERLAIN D. F. & MCKELVEY, J. M. "Factors influencing vegetables oil bleaching by adsorption". The Journal of the American Oil Chemistry Society, March 1949.

9 - DENG, S. G. "Sol-gel preparation and properties of alumina adsorbents for gas separation". AIChE Journal, **41**(3): 445-48,1995.

10 - DRZAJ, B. "Alkali activation of some Yugoslav bentonites". Rudarsko-Metalurski Zbornik, (2-3):313-20, 1971.

11 - EGER, V.G. & MANDRYKA, O. N. "The possibility of using bentonite clay for purification of waste waters from appetite processing". Zhurnal Prikladnoi Khimii, **57**(11): 2617-20, November 1984.

12 - GRAHAM, V.A.; BILANSKI, W.K. e MENSIES D.R. "Adsorption grain drying using bentonite". American Society of Agricultural Engineers, TRANSACTION of the ASAE, p. 1512-15, 1983.

13 - GRIM, R. E. "Clay mineralogy". London, McGraw-Hill, 1953. In: DRZAJ, B. "Alkali activation of some Yugoslav bentonites". Rudarsko-Metalurski Zbornik, (2-3):313-20, 1971.

14 - GRIM, R. E. " Applied clay mineralogy". New York, McGraw-Hill, 1962. In: SANTOS, P.S. "Ciência e tecnologia de argilas". 2. ed. São Paulo, Edgard Blucher, 1992. v. 2.

15 - GRIM, R. E. " Relation of the composition to the properties of clays". J. Amer. Soc., **22** (141), 1939. In: SANTOS, P.S. "Ciência e tecnologia de argilas". 2. ed. São Paulo, Edgard Blucher, 1992. v. 2.

16 - GRIM, R.E. "Clay mineralogy". New York, McGraw-Hill, 1986. In: YI, X.; SHING, S. & SAHIMI, M. "Molecular dynamic simulation of diffusion in pillared clays". AlchE Journal, **41**(3):456-68, 1995.

17 - GRIMSHAW, R. W. "The chemistry and physics of clays and allied ceramic materials". London, Ernst Benn Limited, 1971.

18 - GUPTA, K. D.; TRIPATHI, P. S. M. & SINGH, N. N. "Mineral characteristic of tinpahi bentonite clay". J. Indian Chem. Soc. v. 63, p. 1024-26, December 1986.

19 - HASSAN, S. A. & SELIM, S. A. "A study of various characteristics of supported NiO/bentonite catalyst used in the polymerization of methyl methacrylate". Journal of Materials Science, v. 24, p. 1095-1102, 1989.

20 - HASSLER, J. W. & HAGBERG, R. A. Oil and soap, **19**, p. 188-191, 1939. Apud LAWRENCE, E. S; CHAMBERLAIN D. F. & MCKELVEY, J. M. "Factors influencing vegetables oil bleaching by adsorption". The Journal of the American Oil Chemistry Society, March 1949.

21 - HOEKS, J.; GLAS, H.; HOFKAMP J. & RYHINER A. H. "Bentonite liners for isolation of waste disposal sites". Waste Management & Research". v. 5, p. 93-105, 1987.

22 - HOFMANN, F. A. M. " Diatomito". Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Pub. 306. São Paulo, 1948. In: SANTOS, P.S. "Ciência e tecnologia de argilas". 2. ed. São Paulo, Edgard Blucher, 1992. v. 2.

23 - VANOV, Ch. P. & SLAVCHEVA, N. N. "A study of amino acid formation on heating glycine with granite, basalt and bentonite". Chimie Chmie Organique, **34**(10):140- 04, 1981.

24 - JOKINEN, K.; SAKKO, J. & STENLUND, L. "Automation in a vegetable oil extraction plant". JAOCS, **60**(2):436-442, 1983.

25 - KNIGHT, W.C.(1986) IN: GRIMSHAW, R.W. "The chemistry an physics of clays and allied ceramic materials". London, Ernst Benn Limited, 1971.

26 - KOMAROV, V.S. & SKURKO, O. F. "Acid activation of clays. II. Chemical composition and physical properties of activated clays". In: OVCHARENKO, F. D et al. "Acid activation of montmorillonite by the vapor-liquid method". Gov. Prog. Chem., **53**(2):36-38, 1987.

27 - KRUGLITSKII, N. N. & KIRSANOV, N. V. "Bentonite clays and purification of photographic gelatins". In: EGER, V.G. & MANDRYKA, O.N. "The possibility of using bentonite clay for purification of waste waters from apatite processing". Zhurnal Prikladnoi Khimii, **57**(11): 2617 - 2620, November 1984.

28 - LAWRENCE, E. S; CHAMBERLAIN D. F. & MCKELVEY, J. M. "Factors influencing vegetables oil bleaching by adsorption". The Journal of the American Oil Chemistry Society, March 1949.

29 - MANTELL, L. C. "Adsorption". Ney York, McGraw-Hill, 1951. In: LAWRENCE, E. S; CHAMBERLAIN D. F. & MCKELVEY, J. M. "Factors influencing vegetables oil bleaching by adsorption". The Journal of the American Oil Chemistry Society, March 1949.

30 - MISKARLI, A. K.; ABDURAGIMOVA, L.A. & MURADKHANOVA, G. M. "Phenol adsorption capacity of modified bentonite". Institute of Inorganic and Physical Chemistry. **57**(2):453-455, February 1984.

31 - MORETTO, E; ALVES, R. F. "Óleos e gorduras vegetais". São Paulo, Editora da UFSC, 1986.

32 - NARINE, D.N. & GUY, R. D. "Interactions of some large organic cations with bentonite in dilute aqueous systems". Clay and Clay Mineral. **29**(3): 205-212,1981.

33 - NUTTING, P. G. "Adsorbent clays, their distribution, properties, production and uses". U.S Geological Survey Bulletin., Washington,1943. In: SANTOS, P.S. "Ciência e tecnologia de argilas". 2. ed. São Paulo, Edgard Blucher, 1992. v. 2, p. 652.

34 - OVCHARENKO, F. D.; MARTSIN, I. I.; PISTOL'KORS, V. A.; VOLKOV, A. A. & KHODAKOVSKII, V. B. "Acid activation of montmorillonite by the vapor-liquid method". Gov. Prog. Chem., **53**(2):144-147, 1987.

35 - OVCHARENKO, F.D. & MINAKOVA, E. A. In: EGER, V.G. & MANDRYKA, O.N. "The possibility of using bentonite clay for purification of waste waters from apatite processing". Zhurnal Prikladnoi Khimii, **57**(11):2617-2620, November 1984.

36 - PAPERNO, T. Ya.; POZDNYAKOV, V .P; SMIRNOVA, A. A. & ELAGIN, L.M. "Physical chemical laboratory techniques in organic and biological chemistry". Moscow, Mir Publishers, 1979.

37 - PATAPOV, V.M. & TATARINCHIK, S. N. " Orgânic chemistry". Moscow, Mir Publisher, 1979.

38 - RICH, A. D. "Bleaching clay industry minerals and rocks". 3.ed. New York, 1960. In: SANTOS, P. S . "Ciência e tecnologia de argilas". 2. ed. São Paulo, Edgard Blucher, 1992. v. 2, p. 651.

39 - SANTOS, P.S. "Ciência e tecnologia de argilas". 2. ed. São Paulo, Edgard Blucher, 1992. v. 1, 2 e 3.

40 - SCHULTZ, G; SHIMADA, H.; YOSHIMURA, T.S. & SATO, T. "Catalytic Functionalities of molybdenum catalysts supported on Brazilian bentonites". Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**(3): 1077-78,1985.

41 - SHREVE, R. N. & BRINK JR., J. A. " Indústria de processos químicos". 4. ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1980.

42 - STURTON, S. L.; BILANSKI, W. K, & MENZIES, D. R. "Moisture exchange between corn and the desiccant bentonite in an intimate mixture". Canadian Agricultural Engineering, **25**(1): 139-141, Summer 1983.

43 - TALAPATRA, S.; SAHA, S. K.; CHAKRAVARTI, S. K. & GUHANIYOGI, S. C. "Aqueous polymerization of clay surface; 1. The polymerization of methylmethacrylate on hydrogen bentonite: effect of alcohol". Polymer Bulletin, n. 10, p. 21-7,1983.

44 - WARSHAW, C. M.; ROSENBERG, P. E. & ROY, R. Clay Mineral Bull. 4(1960)113.In: HASSAN, S. A.; SELIM, S.A. "A study of various characteristics of supported NiO/bentonite catalyst used in the polymerization of methyl methacrylate". Journal of Materials Science, v. 24, p. 1095-1102,1989.

45 - WATTS, K. C.; BILANSKI, W. K. & MENZIES, D. R. "Comparison of drying corn using sodium and calcium bentonite". Canadian agricultural engineering, **28**(1): 35-41, Winter 1986.

46 - WOLFE, T. A.; DEMIREL, T. & BAUMANN, E. R. "Interaction of aliphatic amines with montmorillonite to enhance adsorption of organic pollutants". Clays and Clay Minerals, **33**(4): 301-11, 1985.

47 - YANG, R. T. "Gas separation by adsorption process". Boston, Butterworth, 1987. In: DENG, S. G. "Sol-gel preparation and properties of alumina adsorbents for gas separation". AIChE Journal, **41**(3): 445-48,1995.